

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 366**

51 Int. Cl.:

**B65D 65/46** (2006.01)

**C08K 3/08** (2006.01)

**C08J 5/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2010 E 10709011 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2408684**

54 Título: **Material biológicamente degradable de un polímero que contiene material estructural organometálico poroso**

30 Prioridad:

**20.03.2009 EP 09155687**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.12.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LEUNG, EMI;  
MÜLLER, ULRICH;  
SANDLER, JAN KURT WALTER;  
SKUPIN, GABRIEL;  
YAMAMOTO, MOTONORI y  
VAN DER NET, ANTJE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 436 366 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Material biológicamente degradable de un polímero que contiene material estructural organometálico poroso

La presente invención se refiere a material biológicamente degradable en forma de una lámina o una película, empaques para alimentos que contienen tal material así como su empleo.

5 Se conoce que el eteno promueve la maduración de los alimentos como frutas y verduras. Esto es utilizado para el efecto de que para la maduración focalizada por ejemplo de frutas ocurre un tratamiento con eteno. Es decir, en sí misma la liberación por la fruta de eteno al ambiente es desventajosa durante el transporte.

10 De allí que en tanto el alimento está presente en un compartimiento cerrado, como un empaque, se intenta retirar el eteno liberado al gas del ambiente, de los alimentos como frutas. Para esto, en la literatura se proponen diferentes medios de absorción. Para ello se mencionan por ejemplo carbón activado, zeolitas o sílice.

Así por ejemplo la EP-A 1 106 233 describe un método para la adsorción de etileno de gases en una zeolita organofílica como agente de absorción para el almacenamiento y transporte de frutas, vegetales y verduras fácilmente perecederos, donde el almacenamiento y el transporte tienen lugar en espacios casi cerrados.

15 Además, en EP-A 1 525 802 se propone la inhibición del proceso de maduración en particular de frutas, donde para el empaque sirve una lámina que exhibe una zeolita.

20 Además desde el punto de vista de la política ambiental, sobre tales materiales de empaque como láminas se impone el requerimiento de que estos se eliminen o bien se reciclen fácilmente. Debido al elevado requerimiento desde la óptica de la técnica alimentaria sobre los materiales de empaque para alimentos como frutas y verduras, se prefieren en particular materiales biológicamente degradables. Así mismo, en el estado de la técnica se conocen materiales de empaque como láminas de polímeros biológicamente degradables. De este modo por ejemplo WO-A 2005/017034 y WO-A 2006/074815 describen tales mezclas de poliéster biológicamente degradables.

DE 19954404 se refiere a láminas termoplásticas de una o varias capas biológicamente degradables, con propiedades de barrera mejoradas frente a las sustancias odoríferas y su empleo para materiales de empaque e higiene así como para artículos cosméticos.

25 A pesar de los materiales conocidos en el estado de la técnica para el uso en alimentos existe todavía una necesidad de materiales alternativos.

Con ello un objetivo de la presente invención es poner a disposición tales materiales alternativos, que sean suficientes por un lado para los procesos no deseados de maduración durante el almacenamiento o el transporte de alimentos así como la compatibilidad ambiental de los materiales empleados para los alimentos.

30 Se logra el objetivo mediante un material biológicamente degradable en forma de una lámina o una película, donde el material contiene un polímero, donde el polímero contiene por lo menos un material estructural poroso organometálico y el por lo menos un material estructural poroso organometálico contiene por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado unido de manera coordinada a por lo menos un ión metálico.

35 Es decir se ha mostrado que polímeros biológicamente degradables de por sí conocidos pueden contener para la absorción de etileno de manera particularmente adecuada materiales estructurales porosos organometálicos como aditivos en el mencionado polímero, y en ello puede ocurrir la adsorción deseada.

Los materiales biológicamente degradables en forma de una lámina o una película que contiene un polímero, son conocidos por el estado de la técnica. También se describe su empleo como material de empaque.

40 Para esto pueden emplearse por ejemplo láminas preferiblemente en un espesor inferior a 100 µm. También puede ajustarse el espesor de una película al correspondiente uso. Sin embargo, preferiblemente el material biológicamente degradable es una lámina. De modo más preferido la lámina o bien la película exhibe un espesor inferior a 50 µm, en particular inferior a 25 µm.

45 En el marco de la presente invención debería ser válido entonces como biológicamente degradable un material polimérico, cuando en su totalidad biológicamente degradable es acorde con DIN EN 13432, parte 2, que entonces existe cuando por lo menos 90 % del carbono orgánico del material ha sido transformado en un periodo de prueba de máximo 180 días.

Preferiblemente el polímero es un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos alifáticos con dos grupos hidroxilo. Tales materiales son distribuidos entre otros bajo los nombres comerciales Ecoflex® de BASF SE.

Por ejemplo en WO-A 2005/017034 y WO-A 2006/074815 se describen polímeros en forma de mezclas.

- 5 De acuerdo con ello, los poliésteres preferidos a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y compuestos alifáticos con dos grupos hidroxilo pueden estar presentes como tales o como componente i como se describe a continuación.

- 10 Se conocen mezclas biológicamente degradables de i) materiales de poliéster producidos de manera sintética y ii) homo- o copoliésteres - elegidos de entre el grupo consistente en polilactida, policaprolactona, polihidroxialcanoatos y poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos - (ver EP-B 792 309). Tales mezclas consolidan de manera ideal las propiedades deseables de los componentes individuales, por ejemplo las por regla general buenas propiedades de trabajo y mecánicas de los poliésteres sintéticos con la común disponibilidad a costo conveniente y producción y eliminación ecológicamente inofensivas de los polímeros citados bajo ii) arriba como polilactida, policaprolactona, polihidroxialcanoatos y poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos.

- 15 Los poliésteres i) y ii) descritos arriba pueden ser empleados separadamente o como mezcla. Lo mismo aplica para el componente iii), lo cual es ilustrado en más detalle a continuación. Se prefieren los polímeros i) y mezclas con estos. En lo que sigue se llega preferiblemente a mezclas de los polímeros i), ii) y iii). Sin embargo, en el marco de la presente invención aplica lo mismo también cuando como parte del material biológicamente degradable está presente sólo un polímero, como por ejemplo polímero i).

- 20 En principio entran en consideración para la producción de las mezclas de poliésteres biológicamente degradables como componente i todos los poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos alifáticos con dos grupos hidroxilo, denominados poliésteres parcialmente aromáticos. Evidentemente, como componente i son adecuadas también mezclas de varios de tales poliésteres.

- 25 Por poliésteres parcialmente aromáticos deberían entenderse también derivados de poliéster acordes con la invención, como polieterésteres, poliesteramidas o polieteresteramidas. A los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados pertenecen poliésteres lineales de cadena no alargada (WO 92/09654). Se prefieren poliésteres de cadena larga y/o ramificados parcialmente aromáticos. Los últimos son conocidos a partir de los escritos mencionados al principio, WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o el WO 98/12242, sobre los cuales se hace expresa referencia. Así mismo entran en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. En particular, por poliésteres parcialmente aromáticos se entienden productos como Ecoflex® (BASF Aktiengesellschaft) y Eastar® Bio (Novamont).

- 30 Entre los poliésteres parcialmente aromáticos particularmente preferidos se cuentan poliésteres, que como componentes esenciales contienen

A) un componente ácido de

- 35 a1) 30 a 99 % molar de por lo menos un ácido dicarboxílico alifático o por lo menos un ácido dicarboxílico cicloalifático o sus derivados que forman ésteres o mezclas de ellos
- a2) 1 a 70 % molar de por lo menos un ácido dicarboxílico aromático o sus derivados que forman ésteres o mezclas de ellos y
- a3) 0 a 5 % molar de un compuesto que contiene grupos sulfonato,

- 40 B) un componente de diol elegido de entre por lo menos un alcanodiol C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> y por lo menos un cicloalcanodiol C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub> o mezclas de ellos

en caso de desearse además uno o varios componentes elegidos de entre

C) un componente elegido de entre

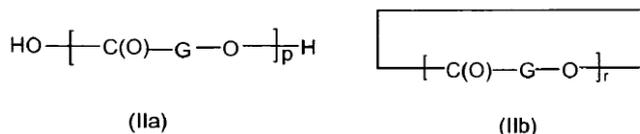
- c1) por lo menos un compuesto de dos grupos hidroxilo que contiene funciones éter de la fórmula I

- 45 HO-[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O]<sub>m</sub>-H (I)

## ES 2 436 366 T3

en la cual n representa 2, 3 o 4 y m representa un número entero de 2 a 250

c2) por lo menos un ácido hidroxicarboxílico o fórmulas IIa o lib

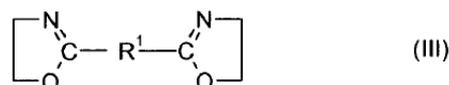


5 en las cuales p es un número entero de 1 a 1500 y r es un número entero de 1 a 4, y G representa un radical que es elegido de entre el grupo consistente en fenileno,  $-(\text{CH}_2)_q-$ , donde q significa un número entero de 1 a 5,  $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$  y  $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ , donde R representa metilo o etilo

c3) por lo menos un aminoalcano  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{12}$  o por lo menos un amino- cicloalcano  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{10}$  o mezclas de ellos

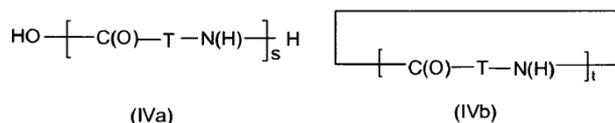
c4) por lo menos un diamino-alcano  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$

10 c5) por lo menos una 2,2'-bisoxazolina de la fórmula general III



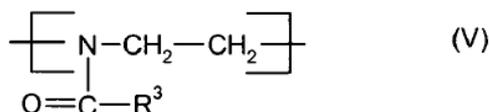
donde  $\text{R}^1$  significa un enlace sencillo, un grupo alquileo  $(\text{CH}_2)_z$ , con  $z = 2, 3$  o  $4$ , o un grupo fenileno

15 c6) por lo menos un ácido aminocarboxílico elegido de entre el grupo consistente en los aminoácidos naturales, poliamidas obtenibles mediante policondensación de un ácido dicarboxílico con 4 a 6 átomos de C y una diamina con 4 a 10 átomos de C, compuestos de las fórmulas IV a y Ivb



en las cuales s significa un número entero de 1 a 1500 y t significa un número entero de 1 a 4, y T representa un radical que es elegido de entre el grupo consistente en fenileno,  $-(\text{CH}_2)_u-$ , donde u es un número entero de 1 a 12,  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$  y  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2$ , donde  $\text{R}^2$  representa metilo o etilo,

20 y polioxazolinias con la unidad recurrente V



en la cual  $\text{R}^3$  representa hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , cicloalquilo  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ , fenilo o tetrahidrofurilo no sustituidos o sustituidos hasta tres veces con grupos alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , o mezclas de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$  y

D) un componente elegido de entre

25 d1) por lo menos un compuesto con por lo menos tres grupos que tienen la capacidad de formar ésteres,

d2) por lo menos un isocianato

d3) por lo menos un diviniléter

o mezclas de d1) a d3).

En una forma preferida de operar, el componente ácido A del poliéster parcialmente aromático contiene de 30 a 70, en particular de 40 a 60 % molar de a1 y de 30 a 70, en particular de 40 a 60 % molar de a2.

5 Como ácidos alifáticos y los correspondientes derivados a1 entran en consideración en general aquellos con 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono. Ellos pueden ser tanto lineales como también ramificados. Los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que pueden ser empleados en el marco de la presente invención son por regla general aquellos con 7 a 10 átomos de carbono y en particular aquellos con 8 átomos de carbono. Sin embargo, en principio pueden emplearse también ácidos dicarboxílicos con un número mayor de átomos de carbono, por ejemplo con hasta 30 átomos de carbono.

10 A modo de ejemplo se mencionan: ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido 2,5-norbornandicarboxílico.

15 Como derivados que forman ésteres de los ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos arriba mencionados, que así mismo pueden ser empleados, se mencionan en particular los dialquilésteres C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, como dimetil-, dietil-, di-n-propil, di-isopropil, di-n-butyl, di-iso-butyl, dit-butyl, di-n-pentil-, di-iso-pentil o di-n-hexilésteres. Así mismo pueden emplearse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

En ello pueden emplearse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman ésteres, individualmente o como mezclas de dos o más de ellos.

20 Preferiblemente se emplean ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados que forman ésteres o mezclas de ellos. De modo particular se emplean preferiblemente ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados que forman ésteres o mezclas de ellos. De modo particular se emplean preferiblemente ácido adípico o sus derivados que forman ésteres, como sus alquilésteres o sus mezclas. Cuando se produzcan mezclas poliméricas con componentes "duros" o bien "quebradizos" ii) como por ejemplo polihidroxibutirato o en particular polilactida, como ácidos dicarboxílicos alifáticos se emplean preferiblemente ácido sebácico o mezclas de ácido sebácico con ácido adípico. Cuando se produzcan mezclas poliméricas con componentes "blandos" o bien "viscosos" ii) como por ejemplo polihidroxibutirato-covalerato, como ácidos dicarboxílicos alifáticos se emplean preferiblemente ácido succínico o mezclas de ácido succínico con ácido adípico.

30 Además, ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico tiene la ventaja de que ellos están disponibles como materia prima renovable.

35 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 se mencionan en general aquellos con 8 a 12 átomos de carbono y preferiblemente aquellos con 8 átomos de carbono. Como ejemplo se enumeran ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftoico y ácido 1,5-naftoico así como derivados de ellos que forman ésteres. En ello se mencionan en particular los di alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo dimetil-, dietil-, di-n-propil-, di-iso-propil, di-n-butyl-, di-iso-butyl, di-t-butyl, di-n-pentil-, di-iso-pentil o di-n-hexilésteres. Los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos a2 son asimismo derivados adecuados que forman ésteres.

En principio pueden emplearse sin embargo también ácidos dicarboxílicos a2 aromáticos con un número mayor de átomos de carbono, por ejemplo hasta 20 átomos de carbono.

40 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 o sus derivados que forman ésteres pueden ser empleados individualmente o como mezclas de dos o más de ellos. De modo particularmente preferido se emplea ácido tereftálico o sus derivados que forman ésteres como dimetiltereftalato.

45 Como compuestos que contienen grupos sulfonato se emplea comúnmente una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido dicarboxílico que contiene un grupo sulfonato o sus derivados que forman ésteres, preferiblemente sales de metales alcalinos del ácido 5-sulfoisoftálico o sus mezclas, de modo particularmente preferido la sal de sodio.

Según una de las formas preferidas de operar, el componente ácido A contiene de 40 a 60 % molar de a1, de 40 a 60 % molar de a2 y de 0 a 2 % molar de a3. Según otra forma preferida de operar, el componente ácido A contiene de 40 a 59,9 % molar de a1, de 40 a 59,9 % molar de a2 y de 0,1 a 1 % molar de a3, en particular de 40 a 59,8 % molar de a1, de 40 a 59,8 % molar de a2 y de 0,2 a 0,5 % molar de a3.

## ES 2 436 366 T3

En general, se eligen los dioles B de entre alcanodiolos lineales o ramificados con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono, o cicloalcanodiolos con 5 a 10 átomos de carbono.

Son ejemplos de alcanodiolos adecuados etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol,

- 5 1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetil- 1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil- 1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, en particular etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 2,2-dimetil- 1,3-propanodiol (neopentilglicol); ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol. Se prefieren de modo particular 1,4-butanodiol, en particular en combinación con ácido adípico como componente a1) y 1,3-propanodiol, en particular en combinación con ácido sebácico como componente a1). Además, 1,3-propanodiol tiene la ventaja de que está disponible como materia prima renovable. Pueden emplearse también mezclas de diferentes alcanodiolos.

Dependiendo de si se desea un exceso de grupos terminales ácido u OH, puede emplearse un exceso del componente A o el componente B. Según una forma preferida de operar, la relación molar de los componentes A a B empleados puede estar en el rango de 0,4:1 a 1,5:1, preferiblemente en el rango de 0,6:1 a 1,1:1.

- 15 Aparte de los componentes A y B, los poliésteres en los cuales se basan las mezclas de poliésteres acordes con la invención, pueden contener otros componentes.

- 20 Como compuestos c1 que tienen dos grupos hidroxilo se emplean preferiblemente dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrahidrofurano (poli-THF), de modo particularmente preferido dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol, donde se emplean también mezclas de ellos o compuestos que contienen unidades de propileno ( $n = 3$ ), obtenibles por ejemplo mediante polimerización según métodos de por sí conocidos, primero de óxido de etileno y a continuación con óxido de propileno, particularmente preferido un polímero base de polietilenglicol, con diferentes variables  $n$ , donde predominan unidades formadas de óxido de etileno. El peso molecular ( $M_n$ ) del polietilenglicol es elegido por regla general en el rango de 250 a 8000, preferiblemente de 600 a 3000 g/mol.

- 25 Según una de las formas preferidas de operar, para la producción de los poliésteres parcialmente aromáticos pueden emplearse por ejemplo de 15 a 98, preferiblemente 60 a 99,5 % molar de los dioles B y 0,2 a 85, preferiblemente 0,5 a 30 % molar de los compuestos que tienen los grupos hidroxilo c1, referido a la cantidad molar de B y c1.

- 30 En una forma preferida de operar se emplean como ácido hidroxicarboxílico c2): ácido glicólico, ácido D-, L-, D,L láctico, ácido 6-hidroxihexanoico, sus derivados cíclicos como glicolida (1,4-dioxan-2,5-diona), D-, L-dilactida (3,6-dimetil-1,4- dioxan-2,5-diona), ácido p-hidroxibenzoico así como sus oligómeros y polímeros como ácido 3-polihiidroxibutírico, ácido polihidroxivaleriano, polilactida (por ejemplo obtenible como EcoPLA® 2000D (compañía Cargill)) así como una mezcla de ácido 3-polihiidroxibutírico y ácido polihidroxivaleriano (el último es obtenible bajo los nombres Biopol® de Zeneca), son particularmente preferidos para la producción de poliésteres parcialmente aromáticos los derivados de bajo peso molecular y cíclicos.

Los ácidos hidroxicarboxílicos pueden ser empleados por ejemplo en cantidades de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,1 a 40 % en peso referidos a la cantidad de A y B.

- 40 Como amino-alcanol  $C_2-C_{12}$  o aminocicloalcanol  $C_5-C_{10}$  (componente c3), donde entre ellos debería incluirse también 4-aminometilciclohexanometanol, se emplean preferiblemente aminoalcanoles  $C_2-C_6$  como 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 5-aminopentanol, 6-aminohexanol así como aminocicloalcanoles  $C_5-C_6$  como aminociclopentanol y aminociclohexanol o mezclas de ellos.

Como diaminoalcano  $C_1-C_8$  (componente c4) se emplean preferiblemente diaminoalcanos  $C_4-C_6$  como 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano (hexametilendiamina, "HMD").

- 45 Según una forma preferida de operar, para la producción de poliésteres parcialmente aromáticos puede emplearse de 0,5 a 99,5 % molar, preferiblemente 0,5 a 50 % molar, de c3, referida a la cantidad molar de B, y de 0 a 50, preferiblemente de 0 a 35 % molar de c4, referida a la cantidad molar de B.

- 50 Las 2,2'-bisoxazolininas c5 de la fórmula general III son obtenibles en general mediante el método de Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), pp. 287-288. Son bisoxazolininas particularmente preferidas aquellas en las cuales  $R^1$  significa un enlace sencillo, un grupo alquileo  $(CH_2)_z$ , con  $z = 2,3$  o 4 como metileno, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, o un grupo fenileno. Como bisoxazolininas particularmente preferidas se mencionan 2,2'-bis(2-oxazolinina), bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-

oxazolinil)butano, en particular 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno.

- 5 Para la producción de los poliésteres parcialmente aromáticos pueden emplearse por ejemplo de 70 a 98 % molar de B, a 30 % molar de c3 y 0,5 a 30 % molar de c4 y 0,5 a 30 % molar de c5, referidos en cada caso a la suma de la cantidad molar de los componentes B, c3, c4 y c5. Según otra forma preferida de operar, es posible emplear de 0,1 a 5, preferiblemente 0,2 a 4 % en peso de c5, referido al peso total de A y B.

Como componente c6 pueden emplearse aminoácidos naturales. Entre estos se cuentan valina, leucina, isoleucina, treonina, metionina, fenilalanina, triptofano, lisina, alanina, arginina, ácido aspartámico, cisteína, ácido glutámico, glicina, histidina, prolina, serina, tirosina, asparagina o glutamina.

- 10 Son aminoácidos preferido de las fórmulas generales IVa y IVb aquellos donde s es un número entero de 1 a 1000 y t es un número entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2 y T es elegido de entre el grupo de fenileno y  $-(CH_2)_u-$ , donde u es 1, 5 o 12.

Además c6 puede ser también una polioxazolona de la fórmula general V. c6 puede ser también una mezcla de diferentes aminoácidos y/o polioxazolininas.

- 15 Según una forma preferida de operar, c6 puede ser empleado en cantidades de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,1 a 40 % en peso, referida a la cantidad total de los componentes A y B.

Como otros componentes que pueden ser empleados opcionalmente para la producción de poliésteres parcialmente aromáticos, se cuentan compuestos d1, que contienen por lo menos tres grupos con la capacidad de formar ésteres.

- 20 Los compuestos d1 contienen preferiblemente tres a 10 grupos funcionales los cuales tienen la capacidad de formar enlaces éster. Los compuestos particularmente preferidos d1 tienen tres a seis grupos funcionales de este tipo en la molécula, en particular tres a seis grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo. Como ejemplos se mencionan:

Ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico;

trimetilolpropano, trimetiloletano;

pentaeritritol;

- 25 poliétertrioles;

glicerina;

ácido trimesínico;

ácido trimelítico, anhídrido trimelítico;

ácido piromelítico, dianhídrido piromelítico y

- 30 ácido hidroxisoftálico.

Por regla general, los compuestos d1 son empleados en cantidades de 0,01 a 15, preferiblemente 0,05 a 10, de modo particularmente preferido 0,1 a 4 % molar, referidos al componente A.

Como componente d2 se emplean uno o una mezcla de diferentes isocianatos. Pueden emplearse diisocianatos aromáticos o alifáticos. Pueden emplearse también isocianatos con un número mayor de grupos funcionales.

- 35 En el marco de la presente invención, se entiende por diisocianato d2 aromático sobre todo toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,6-diisocianato, 2,2'-difenilmetandiisocianato, 2,4'-difenilmetandiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, naftilen-1,5-diisocianato o xililen-diisocianato.

Entre ellos, como componente d2 se prefieren particularmente 2,2'-, 2,4'- así como 4,4'-difenilmetandiisocianato. En general se emplean estos últimos diisocianatos como mezcla.

- 40 Como isocianato d2 trinuclear entra en consideración también tri(4-isocianofenil)metano. Los diisocianatos polinucleares aromáticos surgen por ejemplo en la producción de diisocianatos mono- o dinucleares.

Por ejemplo para la cobertura de los grupos isocianato, el componente d2 puede contener también grupos uretina, en cantidades secundarias, por ejemplo hasta 5 % en peso, referidas al peso total del componente d2.

5 En el marco de la presente invención se entiende por un diisocianato d2 alifático sobre todo alquilendiisocianatos o cicloalquilendiisocianatos lineales o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Son diisocianatos d2 alifáticos particularmente preferidos 1,6-hexametilenodiisocianato e isoforondiisocianato.

10 Entre los isocianuratos preferidos se cuentan los isocianuratos alifáticos, que se derivan de alquilendiisocianatos o cicloalquilendiisocianatos con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). En ello, los alquilendiisocianatos pueden ser tanto lineales como también ramificados. Se prefieren de modo particular isocianuratos, que se basan en n-hexametilenodiisocianato, por ejemplo trímeros, pentámeros u oligómeros superiores cíclicos del n-hexametilenodiisocianato.

En general, el componente d2 es empleado en cantidades de 0,01 a 5, preferiblemente 0,05 a 4 % molar, particularmente preferido 0,1 a 4 % molar referidas a la suma de las cantidades molares de A y B.

15 Como diviniléteres d3 pueden emplearse en general todos los diviniléteres comunes y comercialmente disponibles. Preferiblemente se emplean 1,4-butanodiol-diviniléter, 1,6-hexanodiol-diviniléter o 1,4-ciclohexanodimetanoldiviniléter o mezclas de ellos.

Preferiblemente los diviniléteres son empleados en cantidades de 0,01 a 5, en particular de 0,2 a 4 % en peso, referidas al peso total de A y B.

20 Los ejemplos de poliésteres parcialmente aromáticos preferidos se basan en los siguientes componentes

A, B, d1

A, B, d2

A, B, d1, d2

A, B, d3

25 A, B, c1

A, B, c1, d3

A, B, c3, c4

A, B, c3, c4, c5

A, B, d 1, c3, c5

30 A, B, c3, d3

A, B, c3, d1

A, B, c1, c3, d3

A, B, c2

35 Entre ellos se prefieren particularmente los poliésteres parcialmente aromáticos, que se basan en A, B, d1 o A, B, d2 o en A, B, d1, d2. Según otra forma preferida de operar los poliésteres parcialmente aromáticos se basan en A, B, c3, c4, c5 o A, B, d1, c3, c5.

Los mencionados poliésteres parcialmente aromáticos y las mezclas de poliésteres acordes con la invención son por regla general biológicamente degradables.

40 En el sentido de la presente invención, el rasgo "biológicamente degradable" es satisfecho por un material o mezcla de materiales entonces cuando este material o mezcla de materiales exhibe en por lo menos uno de los tres

métodos definidos en DIN V 54900-2 (estándar previo, estado de septiembre 1998) un grado porcentual de degradación biológica de por lo menos 60 %.

5 En general, para esto la capacidad de degradación biológica conduce a que los poliésteres (o sus mezclas) se descompongan en un periodo de tiempo apropiado y verificable. La degradación puede ocurrir por vía enzimática, por hidrólisis, por oxidación y/o por acción de radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV, y mayormente puede ser causada en parte predominante por la acción de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La capacidad de degradación biológica se determina de modo cuantitativo por ejemplo mediante mezcla del poliéster con compost y almacenamiento por un tiempo determinado. Por ejemplo según DIN EN 13432 o DIN V 10 54900-2, método 3, durante el proceso de formación del compost se deja fluir aire libre de CO<sub>2</sub> a través de compost maduro y se somete este a un programa definido de temperatura. Con esto se determina la capacidad de degradación biológica como grado porcentual de la degradación biológica, con la relación de la liberación neta de CO<sub>2</sub> de la muestra (después de restar la liberación de CO<sub>2</sub> por el compost sin muestra) a la liberación máxima de CO<sub>2</sub> de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra). Los poliésteres biológicamente 15 degradables (y sus mezclas) muestran por regla general ya después de pocos días de la formación del compost claras manifestaciones de degradación como crecimiento de hongos, formación de grietas y huecos.

Por ejemplo en ASTM D 5338 y ASTM D 6400 se describen otros métodos para la determinación de la capacidad de bio-degradación.

La producción de poliésteres parcialmente aromáticos es de por sí conocida o puede ocurrir según métodos de por sí conocidos.

20 Los poliésteres parcialmente aromáticos se caracterizan por un peso molecular (Mn) en el rango de 1000 a 100000, en particular en el rango de 9000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el rango de 10000 a 50000 g/mol y por un punto de fusión en el rango de 60 a 170, preferiblemente en el rango de 80 a 150 °C.

25 Los mencionados poliésteres parcialmente aromáticos pueden exhibir grupos terminales hidroxilo y/o carboxilo en cualquier relación. Los mencionados poliésteres parcialmente aromáticos pueden ser modificados también con grupos terminales. De este modo por ejemplo los grupos terminales OH pueden ser modificados de manera ácida mediante reacción con ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico o anhídrido piromelítico.

30 Básicamente son adecuados como componentes ii de las mezclas de poliéster biológicamente degradables, homo- o copoliésteres elegidos de entre el grupo consistente en polilactida, policaprolactona, polihidroxialcanoatos y poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos. Son componentes preferidos ii polilactida (PLA) y polihidroxialcanoatos, y aquí en particular polihidroxibutirato (PHB) polihidroxibutirato covaleriato (PHBV). En particular se incluyen productos como Nature-Works® (Polilaktid de la compañía Cargill Dow), Biocycle® (polihidroxibutirato de la compañía PHB Ind.); Enmat® (polihidroxibutirato covaleriato de la compañía Tianan).

35 Los componentes iii acordes con la invención incluyen a) un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, b) un bisfenol-A-epóxido o c) un aceite natural, éster de ácido graso o amida grasa que contiene grupos epóxido.

40 Preferiblemente se emplea un copolímero que contiene grupos epóxido, a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico. Por regla general los compuestos exhiben dos o más grupos epóxido en la molécula. En particular son adecuados compuestos oligoméricos o poliméricos con grupos epóxido, por ejemplo di- o poliglicidésteres de ácidos di- o policarboxílicos o di- o poliglicidéteres de di- o polioles, o copolímeros de estireno y glicidil(met)acrilatos, como se distribuyen por ejemplo por la compañía Johnson Polymer bajo la marca Joncrl® ADR 4368.

Otros componentes iii preferidos son compuestos que en la molécula contienen por lo menos un enlace doble o triple carbono-carbono y por lo menos un grupo epóxido. En particular son adecuados glicidilacrilato y glicidilmetacrilato.

45 Además se prefieren como componentes iii) c) aceites o ésteres de ácidos grasos naturales que contienen grupos epóxido (epoxidados). Se entiende por aceites naturales por ejemplo aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de cacahuate, aceite de coco, aceite de algas marinas, aceite de hígado de bacalao o una mezcla de estos compuestos. Se prefieren en particular aceite de soja con grupos epóxido (por ejemplo Merginat® ESBO de Hobum, Hamburgo, o Edenol® B 316 de Cognis, Düsseldorf). En particular se combinan preferiblemente como componente iii) los tipos de estructura a) y c). Como se explica en más detalle en los ejemplos, se prefiere en particular la combinación de Joncrl® ADR 4368 (tipo de estructura a)) y Merginat® ESBO (tipo de estructura c).

El componente iii) es empleado en 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente en 0,1 a 10 % en peso, y particularmente preferido en 0,5 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i) a ii), en tanto debieran ocurrir mezclas.

5 Comúnmente las mezclas de poliésteres biológicamente degradables contienen de 5 a 90 % en peso, preferiblemente de 10 a 85 % en peso, de modo particularmente preferido de 15 a 80 % en peso, en particular de 40 a 60 % en peso del componente i) y de 10 a 95 % en peso, preferiblemente de 15 a 80 % en peso, de modo particularmente preferido de 40 a 80 % en peso, de modo muy particularmente preferido de 40 a 60 % en peso de componente ii, donde los porcentajes en peso se refieren en cada caso al peso total de los componentes i) a ii) y suman juntos 100 % en peso.

10 Para la producción de piezas conformadas para por ejemplo el moldeo por inyección pueden emplearse mezclas de poliésteres con elevada proporción de polihidroxibutirato (PHB) o en particular de polilactida (PLA) (componente ii). Comúnmente se pueden ejecutar aquí mezclas de 60 a 95 % en peso de componente. Un método mejorado para la producción de masas conformadas resistentes al impacto es descrito en el método de producción.

15 Si como componente i), se emplea poliéster que contiene como ácido dicarboxílico (componente a1)) ácido sebácico o mezclas de ácido sebácico con ácido adípico, entonces puede reducirse la proporción del poliéster en las mezclas con componente ii) incluso por debajo del límite de 10 % en peso.

Las mezclas de poliéster biológicamente degradables contienen además comúnmente de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, de modo particularmente preferido de 1 a 5 % en peso de componente iii, donde los porcentajes en peso se refieren en cada caso al peso total de los componentes i) a ii).

20 Las mezclas de poliéster biológicamente degradables pueden contener otros componentes conocidos por los expertos pero no esenciales para la invención. Por ejemplo los aditivos comunes en la técnica de los plásticos como estabilizantes, agentes neutralizantes, agentes lubricantes y agentes de separación, agentes antibloqueo, colorantes ó materiales de relleno. Además, como aditivo éstas contienen materiales estructurales organometálicos naturales.

La producción de las mezclas de poliéster biológicamente degradables acordes con la invención a partir de componentes individuales puede ocurrir según métodos conocidos (EP 792 309 y US 5,883,199).

25 Por ejemplo todos los componentes i, ii y iii pueden mezclarse en una etapa del método en dispositivos conocidos por los expertos, por ejemplo amasadores o extrusores a elevadas temperaturas, por ejemplo de 120 °C a 250 °C y ser llevados a reacción. La reacción es ejecutada preferiblemente en presencia de un iniciador por radicales.

Un ejemplo de método para la producción de las mezclas de poliéster biológicamente degradables puede incluir las siguientes etapas.

30 Para esto, en una primera etapa se mezclan 1 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 35 % en peso de componente iii con 50 a 99 % en peso y preferiblemente 65 a 95 % en peso de componente i) a temperaturas de 110 a 145 °C - preferiblemente 120 a 140 °C - hasta dar una carga de repartición. A estas temperaturas se obtiene una mezcla homogénea, sin que se llegue hasta un aumento significativo de peso molecular. La carga de repartición así obtenida es mantenida sin problemas a temperatura ambiente. En una segunda etapa puede ajustarse la mezcla deseada mediante adición a la carga de repartición del componente ii) y dado el caso otros componentes i). Esta etapa de combinación es ejecutada a 150 a 250 °C -preferiblemente a 160 a 190 °C.

Por regla general, en la etapa de combinación las temperaturas disminuyen y con ello se evita la descomposición de biopolímeros sensibles como polihidroxibutiratos, en lo cual se emplea un activador elegido de entre el grupo consistente en: cinc, estaño, compuestos de titanio y halogenuro de alquiltrifenilfosfonio C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.

40 Las cargas de repartición típicamente contienen 5 a 35 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso de componente iii) y 65 a 95 % en peso, preferiblemente 80 a 90 % en peso de componente i). Sorprendentemente, estas cargas de repartición han probado ser ventajosas, respecto a las correspondientes masas de repartición consistentes en los componentes ii) y iii). Las masas de repartición son objetivo de la presente invención. A partir de los otros ejemplos 4 a 6 es claro que las masas de repartición acordes con la invención de los componentes i) y iii) exhiben, respecto a las masas de repartición obtenibles en alguna extensión en el mercado (por ejemplo polilactida y glicidilmetacrilato) ventajas respecto a la tasa de fluidez de las mezclas formadas de poliéster. Además, las masas de repartición acordes con la invención se distinguen por una sobresaliente estabilidad al almacenamiento.

Son ejemplos de masas de repartición acordes con la invención:

Componente i), poliéster producido mediante condensación de:

- ácido adípico/ácido tereftálico y 1,4-butanodiol (por ejemplo Ecoflex® FBX 7011);
- ácido adípico/ácido tereftálico y 1,3-propanodiol;
- ácido succínico/ácido tereftálico y 1,4-butanodiol;
- ácido succínico /ácido tereftálico y 1,3-propanodiol;
- 5      • ácido sebácico/ácido tereftálico y 1,4-butanodiol;
- ácido sebácico/ácido tereftálico y 1,3-propanodiol
- ácido azelaico/ácido tereftálico y 1,4-butanodiol;
- ácido brasílico/ácido tereftálico y 1,4-butanodiol; y

Componente iii): Glicidilmetacrilato (por ejemplo Joncrlil® ADR 4368 de la compañía Johnson Polymer).

10      Para la producción de las mezclas de poliéster con una elevada fracción de componente ii) "duro" o bien "quebradizo" como por ejemplo >50 % en peso de polihidroxitirato o en particular polilactida se ha destacado como particularmente ventajosa la siguiente forma de operación. Se produce una mezcla intermedia como se describió anteriormente bien sea mediante mezcla de los componentes i), ii) y iii) o en dos etapas mediante mezcla de una de las cargas de repartición arriba mencionadas con componente ii) y dado el caso otros componente i), la

15      cual contiene preferiblemente 48 a 60 % en peso de componente i), 40 a 50 % en peso de componente ii) y 0,5 a 2 % en peso de componente iii). Ahora en una etapa adicional se añade a esta mezcla intermedia otro componente ii) hasta que se ajusta el contenido deseado de componente ii) en la mezcla de poliéster. La mezcla de poliéster producida según este método de tres etapas es adecuada en modo sobresaliente para la producción de mezclas de poliéster biológicamente degradables, resistentes al impacto.

20      Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se emplean preferiblemente ácido sebácico o mezclas de ácido sebácico con ácido adípico, cuando se producen mezclas de polímero con elevada fracción de componentes ii) "duros" o bien "quebradizos" como por ejemplo polihidroxitirato o en particular polilactida.

25      Debido a la experiencia con otras mezclas (es decir desarrollo de mezclas de Ecoflex /almidón) se varió la carga de solución -el empleo de un agente de compatibilidad. En lugar de incorporarlo de manera costosa en la matriz total, se dota sólo una parte de la formulación de Ecoflex / PLA con un concentrado de agente de compatibilidad. Son ejemplo de una así denominada carga de agente de compatibilidad las ya enumeradas arriba cargas de repartición y mezclas intermedias. Con ello se economizan costos de mezcla:

30      • 9,5-89,5 % en peso de Ecoflex, 89,5-9,5 % en peso de PLA, 0,5-20 % en peso de carga de agente de compatibilidad, 0-15 % en peso de aditivos (como por ejemplo palmitato, laurato, estearato, PEG) y 0 a 50 % en peso de materiales de relleno (tiza, talco, caolín, sílice etc.)

• 29,5-59,5 % en peso de Ecoflex, 59,5-29,5 % en peso de PLA, 0,5-20 % en peso de carga de agente de compatibilidad, 0-15 % en peso aditivos (como por ejemplo palmitato, laurato, estearato, PEG) y 0 a 50 % en peso de materiales de relleno (tiza, talco, caolín, sílice)

35      Las mezclas de poliéster biológicamente degradables son particularmente adecuadas para la producción de formas moldeadas, láminas o fibras. La producción puede ocurrir según métodos conocidos por los expertos.

Con ayuda de las mezclas de poliéster biológicamente degradables se obtienen mezcla de polímeros biológicamente degradables, que se dejan trabajar sin problema (estables a las burbujas) hasta dar láminas resistentes a la penetración.

40      Como aditivo, el material biológicamente degradable contiene por lo menos un material estructural organometálico poroso. Éste puede ser incorporado según métodos comunes durante el proceso de producción del material biológicamente degradable hasta dar láminas o películas.

Tales materiales estructurales organometálicos (MOF) son conocidos en el estado de la técnica y son descritos por ejemplo en US 5,648,508, EP-A-0 790 253, M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152 (2000), páginas 3 a 20, H. Li et al., Nature 402, (1999), páginas 276, M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9, (1999), páginas 105 a 111, B.

Chen et al., Science 291, (2001), páginas 1021 a 1023, DE-A-101 11 230, DE-A 10 2005 053430, WO-A 2007/054581, WO-A 2005/049892 y WO-A 2007/023134.

5 Como un grupo especial de estos materiales estructurales organometálicos se describen en la más reciente literatura los denominados materiales estructurales "limitados", en los cuales mediante la elección especial del compuesto orgánico la estructura no se extiende de manera infinita sino por formación de poliedros. A.C. Sudik, et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 7110-7118, describen tales materiales estructurales especiales. Para la delimitación, para esto se denominan éstos como poliedros organometálicos (MOP = *Metal-Organic Polihedra*).

10 Otro grupo especial de materiales estructurales organometálicos porosos son aquellos en los cuales el compuesto orgánico representa como ligando un sistema anular mono-, bi- o policíclico, el cual se deriva por lo menos de uno de los heterociclos elegidos de entre el grupo consistente en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona y exhibe por lo menos dos átomos anulares de nitrógeno. En WO-A 2007/131955 se describe la producción electroquímica de tales materiales estructurales.

Por ejemplo en WO-A 2005/003622 y EP-A 1 702 925 se describe la aptitud general de los materiales estructurales organometálicos para la absorción de gases y líquidos.

15 En particular, estos grupos especiales son adecuados en el marco de la presente invención.

20 Los materiales estructurales organometálicos según la presente invención contienen poros, en particular micro- y/o mesoporos. Se definen los microporos, aquellos con un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos están definidos por un diámetro en el rango de 2 a 50 nm, correspondiente en cada caso según la definición como se indica en Pure & Applied Chem. 57 (1983), 603 - 619, en particular en la página 606. La presencia de micro- y/o mesoporos puede ser comprobada con ayuda de mediciones de sorción, donde estas mediciones determinan la capacidad de absorción de nitrógeno del MOF a 77 Kelvin según DIN 66131 y/o DIN 66134.

25 Preferiblemente, la superficie específica - calculada según el modelo Langmuir (DIN 66131, 66134) para un MOF en forma de polvo es mayor de 100 m<sup>2</sup>/g, mas preferiblemente mayor de 300 m<sup>2</sup>/g, mas preferiblemente mayor de 700 m<sup>2</sup>/g, aún mas preferiblemente mayor de 800 m<sup>2</sup>/g, aún mas preferiblemente mayor de 1000 m<sup>2</sup>/g y de modo particularmente preferido mayor de 1200 m<sup>2</sup>/g.

Los cuerpos moldeados que contienen materiales estructurales organometálicos pueden poseer una pequeña actividad superficial; sin embargo preferiblemente superior a 150 m<sup>2</sup>/g, mas preferiblemente superior a 300 m<sup>2</sup>/g, aún mas preferiblemente superior a 700 m<sup>2</sup>/g.

30 Según la presente invención, el componente metálico en el material estructural es elegido preferiblemente de entre los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb. Se prefieren de modo particular Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ln, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi, donde Ln representan los lantánidos.

Son lantánidos La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.

35 En referencia a los iones de estos elementos, se mencionan en particular Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Nb<sup>3+</sup>, Ta<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, W<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Re<sup>3+</sup>, Re<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Rh<sup>2+</sup>, Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>2+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup> y Bi<sup>+</sup>.

Además se prefieren particularmente Mg, Al, Y, Sc, Zr, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Ln. Se prefieren aún más Al, Mo, Y, Sc, Mg, Fe, Cu y Zn. En particular se prefieren Sc, Al, Cu y Zn. De modo particular se prefiere Cu.

40 Debido al empleo de láminas o películas biológicamente degradables se prefiere particularmente cuando los metales empleados del material estructural organometálico son así mismo biológicamente inofensivos. En esto son de mencionar en particular Mg, Ca y Al.

45 El concepto "compuesto orgánico por lo menos bidentado" define un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo funcional que están en capacidad de formar con un ión metálico dado por lo menos dos enlaces coordinados, y/o con dos o más, preferiblemente dos átomos metálicos, en cada caso un enlace coordinado.

Como grupos funcionales sobre los cuales pueden formarse los mencionados enlaces coordinados son de mencionar en particular por ejemplo los siguientes grupos funcionales: -CO<sub>2</sub>H, -CS<sub>2</sub>H, -NO<sub>2</sub>, -B(OH)<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -Si(OH)<sub>3</sub>, -Ge(OH)<sub>3</sub>, -Sn(OH)<sub>3</sub>, -Si(SH)<sub>4</sub>, -Ge(SH)<sub>4</sub>, -Sn(SH)<sub>3</sub>, -PO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>4</sub>H, -P(SH)<sub>3</sub>, -As(SH)<sub>3</sub>, -CH(RSH)<sub>2</sub>, -C(RSH)<sub>3</sub>, -CH(RNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -CH(ROH)<sub>2</sub>, -C(ROH)<sub>3</sub>, -CH(RCN)<sub>2</sub>, -C(RCN)<sub>3</sub> donde R es por ejemplo

preferiblemente un grupo alquileo con 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono como por ejemplo un grupo metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, tert-butileno o n-pentileno, o un grupo arilo que contiene 1 o 2 núcleos aromáticos como por ejemplo 2 anillos C<sub>6</sub>, que dado el caso pueden estar condensados e independientemente uno de otro pueden estar sustituidos con por lo menos en cada caso un sustituyente adecuado, y/o que pueden contener independientemente uno de otro en cada caso por lo menos un heteroátomo como por ejemplo N, O y/o S. Según formas así mismo preferidas de operar, son de mencionar grupos funcionales en los cuales el radical R arriba mencionado no está presente. Respecto a esto son de mencionar entre otros -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> o -C(CN)<sub>3</sub>.

Sin embargo los grupos funcionales pueden ser también heteroátomos de un heterociclo. En estos son de mencionar en particular átomos de nitrógeno.

Básicamente los grupos por lo menos bifuncionales pueden estar enlazados a todo grupo orgánico adecuado, en tanto se garantice que este compuesto orgánico que exhibe grupos funcionales tiene la capacidad de formar el enlace coordinado y producir el material estructural.

Preferiblemente los compuestos orgánicos que contienen los grupos por lo menos bifuncionales, se derivan de un compuesto alifático saturado o insaturado o un compuesto aromático o un compuesto tanto alifático como también aromático.

El compuesto alifático o la parte del compuesto tanto alifático como también aromático puede ser lineal y/o ramificada y/o cíclica, donde también son posibles varios ciclos por compuesto. Mas preferiblemente el compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como también aromático contiene 1 a 15, mas preferiblemente 1 a 14, mas preferiblemente 1 a 13, mas preferiblemente 1 a 12, mas preferiblemente 1 a 11 y particularmente preferido 1 a 10 átomos de C como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de C. En ello se prefieren en particular entre otros metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático puede exhibir uno o también varios núcleos como por ejemplo dos, tres, cuatro o cinco núcleos, donde los núcleos pueden estar separados uno de otro y/o por lo menos dos núcleos estar presentes en forma condensada. De modo particularmente preferido, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifáticos como también aromático exhibe uno, dos o tres núcleos, donde se prefieren particularmente uno o dos núcleos. Además, independientemente uno de otro, cada núcleo del compuesto mencionado puede contener por lo menos un heteroátomo como por ejemplo N, O, S, B, P, Si, Al, preferiblemente N, O y/o S. Mas preferiblemente, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático contiene uno o dos núcleos C<sub>6</sub>, donde los dos pueden estar presentes bien sea separados uno de otro o en forma condensada. Como compuestos aromáticos, en particular son de mencionar benceno, naftaleno y/o bifenilo y/o biperidilo y/o piridilo.

Más preferido es el compuesto orgánico por lo menos bidentado, un hidrocarburo alifático o aromático, acíclico o cíclico con 1 a 18, preferiblemente 1 a 10 y en particular 6 átomos de carbono, el cual además como grupo funcional exhibe exclusivamente 2, 3 o 4 grupos carboxilo.

Por ejemplo el compuesto orgánico por lo menos bidentado se deriva de un ácido dicarboxílico, como por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butanodicarboxílico, ácido 1,4-butenodicarboxílico, ácido 4-oxo-pirano-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido 1,8-heptadecanodicarboxílico, ácido 1,9-heptadecanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido acetilendicarboxílico, ácido 1,2-benzenodicarboxílico, ácido 1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido piridin-2,3-dicarboxílico, ácido 1,3-butadien-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-benzenodicarboxílico, ácido p-benzenodicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metilquinolin-3,4-dicarboxílico, ácido quinolin-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloroquinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminofenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolin-3,4-dicarboxílico, ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolin-2,8-dicarboxílico, ácido diimidodicarboxílico, ácido piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropirano-4,4-dicarboxílico, ácido perilen-3,9-dicarboxílico, ácido perilendicarboxílico, ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxaoctanodicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido octadicarboxílico, ácido pentano-3,3-carboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difetil-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(fenilamino)-benceno-2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-dinaftildicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metilquinolin-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilinoantraquinon-2,4'-dicarboxílico, ácido politetrahidrofurano-250-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(carboximetil)-piperazin-2,3-dicarboxílico, ácido 7-cloroquinolin-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi)-fenil-3-(4-cloro)-fenilpirazolin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7'-hexacloro-5-norbornen-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindanodicarboxílico, ácido 1,3-dibenzil-2-oxoimidazolidin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftaleno-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoilbenceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibenzil-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolin-4,4I-dicarboxílico, ácido piridin-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodicarboxílico, ácido hidroxibenzofenondicarboxílico, ácido Pluriol E 300-dicarboxílico,

ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazindicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazindicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenileterdiimidodicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilmetanodiimidodicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilsulfondiimidodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-adamanotanodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-sulfo-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido antracen- 2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difenil-p-terfenil-4,4"-dicarboxílico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4(1h)-oxotiocromeno-2,8-dicarboxílico, ácido 5-tert-butil-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 7,8-quinolindicarboxílico, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido 1,7-heptadicarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxi-1,4-dicarboxílico, ácido pirazin-2,3-dicarboxílico, ácido furano-2,5-dicarboxílico, ácido 1-nonen-6,9-dicarboxílico, ácido eicosendicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxi-difenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantracen-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido ciclohexen-2,3-dicarboxílico, 2,9-diclorofluorubin-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metilquinolin-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-diclorobenzofenon-2',5'-dicarboxílico, ácido 1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-benzil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido antraquinon-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido 5,6-dehidronorbornano-2,3-dicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico o alcanfordicarboxílico,

20 Además, de modo más preferido el compuesto orgánico por lo menos bidentado es uno de los ácidos dicarboxílicos arriba mencionados como ejemplo, como tales.

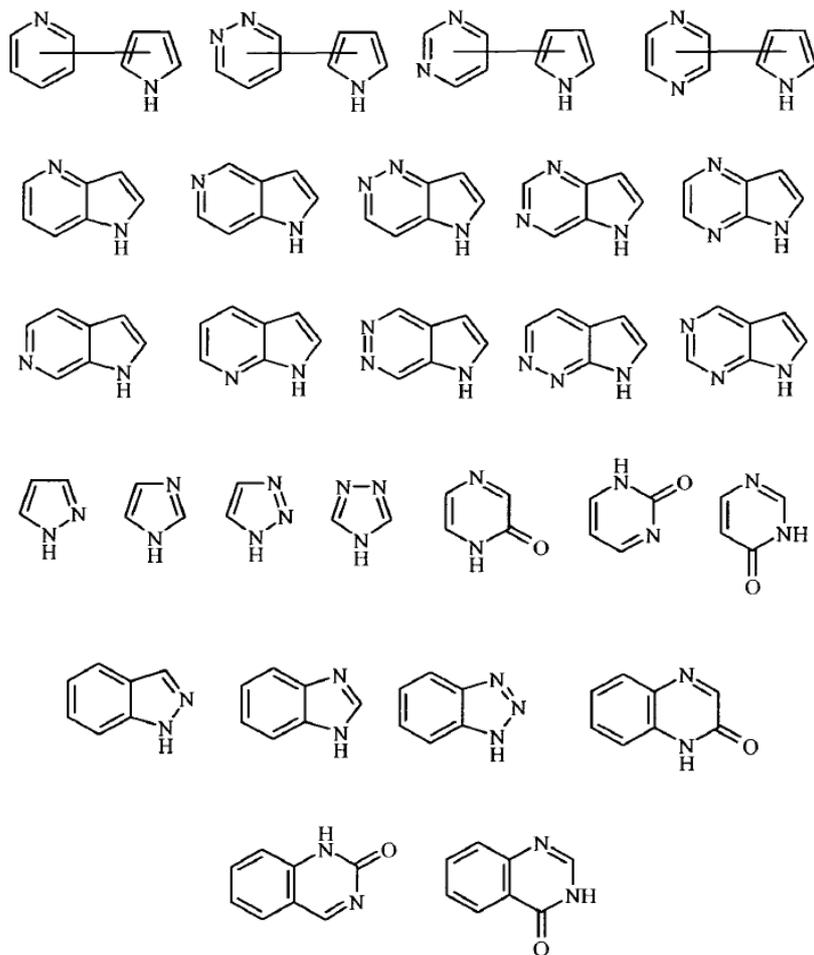
Por ejemplo el compuesto orgánico por lo menos bidentado puede derivarse de un ácido tricarboxílico, como por ejemplo ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolinetricarboxílico, ácido 1,2,3-, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 2-fosfona-1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1H-pirrol[2,3-F]quinolin-2,7,9-tricarboxílico, ácido 5-acetil-3-amino-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3-amino-5-benzoil-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico o ácido aurintricarboxílico.

Además, es más preferido el compuesto orgánico por lo menos bidentado de uno de los ácidos tricarboxílicos arriba mencionados como ejemplo, como tales.

30 Los ejemplos de un compuesto orgánico por lo menos bidentado los que se derivan de un ácido tetracarboxílico son ácido 1,1-dioxidperilo[1,12-BCD]tiofen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílicos como ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico o ácido perilen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butanotetracarboxílicos como ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido decano-2,4,6,8-tetracarboxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ácido 1,2,11,12-dodecanotetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexano-tetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decanotetracarboxílico, ácido benzofenontetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzo-fenontetracarboxílico, ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico o ácidos ciclopentanotetracarboxílicos como ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

40 Además de manera más preferida el compuesto orgánico por lo menos bidentado es un ácido tetracarboxílico de los arriba mencionados como ejemplos, como tales.

Los siguientes sistemas anulares sustituidos o no sustituidos son heterociclos preferidos como compuestos orgánicos por lo menos bidentados, en los cuales ocurre un enlace coordinado sobre el heteroátomo del anillo:



De modo particularmente preferido se emplean dado el caso ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos de uno, dos, tres o más núcleos sustituidos por lo menos una vez, donde cada núcleo puede contener por lo menos un heteroátomo, donde dos o más núcleos pueden contener heteroátomos iguales o diferentes. Por ejemplo se prefieren ácidos dicarboxílicos mononucleares, ácidos tricarboxílicos mononucleares, ácidos tetracarboxílicos mononucleares, ácidos dicarboxílicos binucleares, ácidos tricarboxílicos binucleares, ácidos tetracarboxílicos binucleares, ácidos dicarboxílicos trinucleares, ácidos tricarboxílicos trinucleares, ácidos tetracarboxílicos trinucleares, ácidos dicarboxílicos tetranucleares, ácidos tricarboxílicos tetranucleares y/o ácidos tetracarboxílicos tetranucleares. Son heteroátomos adecuados por ejemplo N, O, S, B, P en esto son heteroátomos preferidos N, S y/o O. Respecto a esto como sustituyente adecuado es de mencionar entre otros -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o alcoxi.

Como compuestos orgánicos por lo menos bidentados se prefieren en particular imidazolatos, como 2-metilimidazolato, acetilendicarboxílico (ADC), ácido alcanfordicarboxílico, ácido fumárico, ácido succínico, ácidos benzenodicarboxílicos como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico (BDC), ácido aminotereftálico, trietilenodiamina (TE-DA), ácidos naftalenodicarboxílicos (NDC), ácidos bifenildicarboxílicos como por ejemplo ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), ácidos pirazindicarboxílicos, como ácido 2,5-pirazindicarboxílico, ácidos bipiridindicarboxílicos como por ejemplo ácido 2,2'-bipiridindicarboxílicos como por ejemplo ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico, ácidos benzenotricarboxílicos como por ejemplo ácido 1,2,3-, 1,2,4-benzenotricarboxílico o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), ácido benzenotetracarboxílico, ácido adamantanotetracarboxílico (ATC), adamantanodibenzoato (ADB) benzenotribenzoato (BTB), metantetrabenzoato (MTB), adamantanotetrabenzoato o ácidos dihidroxitereftálicos como por ejemplo ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHBDC), ácido tetrahidropiren-2,7-dicarboxílico (HPDC), ácido bifeniltetracarboxílico (BPTC), 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP).

De modo muy particular se prefieren entre otros 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, aminoBDC, TEDA, ácido fumárico, bifenildicarboxilato, ácidos 1,5- y 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tert.-butilisoftálico, ácido dihidroxibenzoico, BTB, HPDC, BPTC, BPP.

Aparte de estos compuestos orgánicos por lo menos bidentados, el material estructural organometálico puede incluir también uno o varios ligandos monodentados y/o uno o varios ligandos por lo menos bidentados, que no se derivan de un ácido di-, tri o tetracarboxílico.

5 Aparte de estos compuestos orgánicos por lo menos bidentados, el material estructural organometálico puede incluir también uno o varios ligandos monodentados.

Debido el empleo en láminas o bien películas biológicamente degradables, son compuestos orgánicos por lo menos bidentados preferidos ácido fórmico, ácido acético o un ácido di- o policarboxílico alifático, como por ejemplo ácido malónico, ácido fumárico o similares o bien se derivan de estos.

10 En el marco de la presente invención, el concepto "derivar" significa que el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado está presente en forma parcial o totalmente des-protonada. Además, el concepto "derivar" significa que el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado puede exhibir otros sustituyentes. Así un ácido di-, o policarboxílico puede exhibir, aparte del grupo funcional ácido, también uno o varios sustituyentes, como grupos amino, hidroxilo, metoxi, halógeno o metilo. Preferiblemente no está presente ningún otro sustituyente.

15 En el marco de la presente invención el concepto "derivar" significa también que el grupo funcional ácido carboxílico puede estar presente como el análogo de azufre. Son análogos de azufre  $-C(=O)SH$  así como sus tautómeros y  $-C(S)SH$ .

20 Son solventes adecuados para la producción del material estructural organometálico entre otros etanol, dimetilformamida, tolueno, metanol, clorobenceno, dietilformamida, dimetilsulfóxido, agua, peróxido de hidrógeno, metilamina, soda cáustica, N-metilpolidionéter, acetonitrilo, cloruro de bencilo, trietilamina, etilenoglicol y mezclas de ellos. Entre otros, en US-A 5,648,508 o DE-A 101 11 230 se describen otros iones metálicos, compuestos orgánicos por lo menos bidentados y solventes para la producción de MOF.

25 El tamaño del poro del material estructural organometálico puede ser controlado mediante la elección de ligandos adecuados y/o del compuesto orgánico por lo menos bidentado. En general aplica que cuanto más grande es el compuesto orgánico, tanto mayor es el tamaño de poro. Preferiblemente el tamaño de poro está en 0,2 nm a 30 nm, de modo particularmente preferido el tamaño de poro está en el rango de 0,3 nm a 3 nm referido al material cristalino.

30 Sin embargo, en un cuerpo moldeado que contiene un material estructural organometálico ocurren también poros grandes, cuya distribución de tamaño puede variar. Sin embargo, se forma preferiblemente más del 50 % del volumen total de poro, en particular más del 75 % de poros con un diámetro de poro de hasta 1000 nm. Sin embargo preferiblemente se forma una distribución de tamaño del volumen de poro en dos rangos de diámetro. De allí que se prefiere cuando se forma más del 25 % del volumen total de poro, en particular más del 50 % del volumen total de poro, que está en un rango de diámetro de 100 nm a 800 nm y cuando más del 15 % del volumen total de poro, en particular más del 25 % del volumen total de poro, que está en un rango de diámetro de hasta 10 nm. La distribución de poro puede ser determinada por medio de medición del tamaño de poro con mercurio.

35 Puede ajustarse el tamaño de partícula en la lámina o la película según métodos conocidos.

A continuación se indican ejemplos de materiales estructurales organometálicos. Aparte de la caracterización de materiales, del metal así como del ligando por lo menos bidentado, se indica además el solvente así como los parámetros de las celdas (ángulo  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  así como las distancias A, B y C en Å). Estas últimas fueron determinadas por inflexión de rayos X.

ES 2 436 366 T3

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo Espacial
MOF-0	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> (BTC)	Etanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/Mcm
MOF-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0.246 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) 0.241 mmol)	DMF Tolueno	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	P2(1)/n
MOF-3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (1.89 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (1.93mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1
MOF-4	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (1.00 mmol) H <sub>3</sub> (BTC) (0.5 mmol)	Etanol	90	90	90	14.728	14.728	14.728	P2(1)3
MOF-5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (2.22 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (2.17 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m
MOF-38	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0.27 mmol) H <sub>3</sub> (BTC) (0.15 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	20.657	20.657	17.84	I4cm
MOF-31 Zn(ADC) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.4 mmol H <sub>2</sub> (ADC) 0.8 mmol	Etanol	90	90	90	10.821	10.821	10.821	Pn(-3)m
MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.3 mmol H <sub>4</sub> (ATC) 0.15 mmol	Etanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.36 mmol	DMF clorobenceno	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.2 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.2 mmol	DEF clorobenceno	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 Tb <sub>2</sub> (ADC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.10 mmol H <sub>2</sub> ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 Tb <sub>2</sub> (ADC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.08 mmol H <sub>2</sub> ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.30 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c
MOF-7	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.15 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.15 mmol	H <sub>2</sub> O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1
MOF-69A	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.083 mmol 4,4'BPDC 0.041 mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-69B	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.47 mmol H <sub>2</sub> ATC 0.22 mmol	H <sub>2</sub> O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c
MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC)deshidr.			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/ mmc
MOF-14 Cu <sub>3</sub> (BTB)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.28 mmol H <sub>3</sub> BTB 0.052 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.24 mmol H <sub>4</sub> ATC 0.10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 Zn <sub>2</sub> (ATB)	ZnCl <sub>2</sub> 0.15 mmol H <sub>4</sub> ATB 0.02 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.24 mmol H <sub>4</sub> ATC 0.10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-36 Zn <sub>2</sub> (MTB)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>4</sub> MTB 0.04 mmol	H <sub>2</sub> O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn <sub>3</sub> O(HBTB)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.27 mmol H <sub>3</sub> BTB 0.07 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Amelensre. 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
NO306A	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Amelensre. 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
NO29 MOF-0similar a	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	DMSO Toluen	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.0212 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
BPR92 A2	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.018 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.018 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95 C5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF clorobenceno	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) MOF-0 similar a	Co(SO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O 0.055 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.037 mmol	DMF	wie MOF-0						
Tb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) 0.56 mmol	DMF clorobenceno	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1
Zn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	ZnCl <sub>2</sub> 0.370 mmol Acido oxálico 0.37 mmol	DMF clorobenceno	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.043 mmol Acido Fórmico 1.60 mmol	DMF	90	91.32	90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
	0.185 mmol Ácido Fórmico 0.185 mmol								
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.043 mmol Ácido malónico 0.192 mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn <sub>6</sub> (NDC) <sub>5</sub> MOF-48	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.097 mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF clorobenceno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m
MOF-47	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.185 mmol H <sub>2</sub> (BDC[CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ) 0.185 mmol	DMF clorobenceno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
MO25	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol Ácido tiofendicarboxílico 0.085 mmol	DEF	90	113.6	90	15.474 7	14.514	14.032	P2(1)/c
CIBDC1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
	0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol								
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.033 mmol	DMF EtOH añadir base	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	Co(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (1.65 mmol)	H <sub>2</sub> O	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
	H <sub>3</sub> (BZC) (0.95 mmol)								
MOF-n	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> (BTC)	Etanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mcm
PbBDC	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.181 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (0.181 mmol)	DMF Etanol	90	102.7	90	8.3639	17.991	9.9617	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0.171 mmol) H <sub>3</sub> BTB (0.114 mmol)	DMF P-Xileno Etanol	90	90	120	37.116 5	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.927 mmol	DMF anhidro	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol H <sub>3</sub> (BDC) 0.464 mmol	DMF anhidro	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
AS32	FeCl <sub>3</sub> 1.23 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 1.23 mmol	DMF Etanol anhidro	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c
AS54-3	FeBr <sub>2</sub> 0.927 BPDC 0.927 mmol	DMF anhidro n-Propanol	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	Piridina anhidra	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol m-BDC 1.204 mmol	DMF Piridina anhidra	90	90	90	18.340 7	10.036	18.039	Pca2 <sub>1</sub>
Zn(ADC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> (ADC) 0.36 mmol	DMF clorobenceno	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.30 mmol H <sub>4</sub> (ATC) 0.15 mmol	Etanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.36 mmol	DMF clorobenceno	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-37	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.20 mmol	DEF clorobenceno	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.23 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.05 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.21 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.06 mmol	DMF H <sub>2</sub> O/ Etanol	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c
Zn <sub>3</sub> (PDC)2.5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.17 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ clorobenceno H <sub>2</sub> O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.42E	P-1
Cd <sub>2</sub> (TPDC)2	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.06 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.06 mmol	Metanol/ CHP H <sub>2</sub> O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.21 mmol H <sub>2</sub> (PDC) 0.034 mmol	DMF H <sub>2</sub> O/ Etanol	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.62E	P-1

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
ZnDBP	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.05 mmol Dibencilfosfato 0.10 mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn <sub>3</sub> (BPDC)	ZnBr <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.100 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.401 mmol	DMF Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (aq)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.009 mmol H <sub>2</sub> (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH <sub>2</sub>	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c
Zn <sub>4</sub> OBND C	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.041 mmol	DEF MeNH <sub>2</sub>	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
	BND C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							
Eu(TCA)	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.14 mmol TCA 0.026 mmol	DMF clorobenceno	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.069 mmol TCA 0.026 mmol	DMF clorobenceno	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
Formate	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.138 mmol Ácido Fórmico 0.43 mmol	H <sub>2</sub> O Etanol	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ácido Fórmico 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ácido Fórmico 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ácido Fórmico 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c
NO330	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido Fórmico 8.69 mmol	Formamid	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna
NO332	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido Fórmico 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.031 3	18.808	18.355	Pbcn
NO333	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido Fórmico 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.275 4	23.861	12.441	Cmcm

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
NO335	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido Fórmico 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.596 4	10.187	14.945	P21/n
NO336	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido Fórmico 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.794 5	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol Ácido Benzoico 0.92 mmol Bipiridina 0.46 mmol	Etanol	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn
NO29 MOF-0 ähnlich	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
Mn(hfac) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol Bipiridina 0.46 mmol	Eter	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0288 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0072 mmol	DMF CH <sub>3</sub> CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
BPR48A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	DMSO Tolueno	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.024 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.048 mmol	DMSO Metanol	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.024 mmol	DMSO n-Propanol	90	90.096	90	14.587 3	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.0016 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.0064 mmol	DMSO Benceno	90	95.316	90	10.062 7	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.0212 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR73E4	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.006 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.003 mmol	DMSO Tolueno	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.0009 mmol H <sub>2</sub> BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.419 1	6.2599	7.0611	Pc

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
BPR80B5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.018 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.027 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.474 6	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.0068 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.0025 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.344 9	10.031	17.983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.010 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.010 mmol	DMF	80.98	89.69	83.41 2	9.8752	10.263	15.362	P-1
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
Cu <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF clorobenceno	90	98.834	90	10.967 5	24.43	22.553	P2(1)/n

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
Fe Formic	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.370 mmol Ácido Fórmico 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg Formic	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.370 mmol Ácido Fórmico 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n
MgC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c
Zn C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BDC MOF-38	ZnCl <sub>2</sub> 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl <sub>2</sub> 0.44 mmol m-BDC 0.261 mmol	DMF CH <sub>3</sub> CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c
MOF-26	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.879 7	16.017	26.176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF Etanol	90	107.49	90	29.324 1	21.297	18.069	C2/c

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-109	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.880 1	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF Etanol	90	102.16	90	10.676 7	18.781	21.052	C2/c
MOF-110	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol Ácido tiofendicarboxílico 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.065 2	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol Ácido tiofendicarboxílico 0.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.20 6	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol Ácido tiofendicarboxílico 0.085 mmol	DBF/ Metanol	90	113.63	90	15.474 7	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.0 1	9.3845	10.794	10.831	P-1
Cibdc1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
Cu(NMOP)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.923 8	18.727	15.529	P2(1)/m
Tb(BTC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.033 mmol H3BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.698 6	11.368	19.721	
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> Honk	ZnCl <sub>2</sub> 0.033 mmol H3BTC 0.033 mmol	DMF Etanol	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn <sub>4</sub> O(NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	DMF Etanol	90	90	90	41.559 4	18.818	17.574	aba2
CdTDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.014 mmol Tiofeno 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
IRMOF-3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>2</sub> N-BDC 0.60 mmol	DEF Etanol	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.11 mmol [C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.13 mmol [C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.55 mmol 2,6NDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.05 mmol BPDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnmm
IRMOF-10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

(continuación)

MOF-n	Relación molar de componentes M+L	Solvente	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
	0.02 mmol BPDC								
	0.012 mmol								
IRMOF-11	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.05 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
	HPDC 0.20 mmol								
IRMOF-12	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-13	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

ADC ácido acetilendicarboxílico

NDC ácido naftalenodicarboxílico

5 BDC ácido bencenodicarboxílico

ATC ácido adamantanotetracarboxílico

BTC ácido bencenotricarboxílico

BTB ácido bencenotribenzoico

MTB ácido metanotetrazobenzoico

10 ATB ácido adamantanotetrazobenzoico

ADB ácido adamantanodibenzoico

Otros materiales estructurales organometálicos son MOF-2 a 4, MOF-9, MOF-31 a 36, MOF-39, MOF-69 a 80, MOF103 a 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, IRMOF-13, IRMOF-51, MIL-17, MIL-45, MIL-47, MIL-53, MIL-59, MIL-60, MIL-61, MIL-63, MIL-68, MIL-79, MIL-80, MIL-83, MIL-85, CPL-1 a 2, SZL-1 los cuales están descritos en la literatura.

15  
20 Son materiales estructurales organometálicos particularmente preferidos MIL-53, ácido Zn-t-bissoftálico, Al-BDC, MOF-5, MOF-177, MOF-505, IRMOF-8, IRMOF-11, Cu-BTC, Al-NDC, Al-aminoBDC, Cu-BDC-TEDA, Zn-BDC-TEDA, Al-BTC, Cu-BTC, Al-NDC, Mg-NDC, Al-fumarato, Zn-2-metilimidazolato, Zn-2-aminoimidazolato, Cu-bifenildicarboxilato-TEDA, MOF-74, Cu-BPP, Sc-tereftalato. Son más ampliamente preferidos Sc-tereftalato, Cu-BTC, Al-BDC y Al-BTC. Sin embargo, debido a su compatibilidad con el medio ambiente, en particular se prefieren Mg-formiato, Mg-acetato y mezclas de ellos.

5 Aparte de los métodos convencionales para la producción del MOF, como se describen por ejemplo en US 5,648,508, éstos pueden ser producidos también por vía electroquímica. Respecto a esto, se remite a la DE-A 103 55 087 así como WO-A 2005/049892. Los materiales estructurales organometálicos producidos por esta vía exhiben propiedades particularmente buenas en relación con la adsorción y desorción de sustancias químicas, en particular de gases.

Independientemente de su producción, el material estructural organometálico surge en forma de polvo o en forma cristalina. Este puede ser empleado como tal como sorbente solo o junto con otros sorbentes u otros materiales. Además, el material estructural organometálico puede ser transformado en un cuerpo moldeado.

10 Además se prefiere que el por lo menos un material estructural organometálico exhiba una fracción de 0,01 % en peso a 10 % en peso referida al peso total del polímero. Se prefiere más 0,1 % en peso a 10 % en peso. Más preferidos son 1 % en peso a 10 % en peso. Más preferidos son 1 % en peso a 5 % en peso.

Otro objetivo de la presente intención es un empaque para alimentos que contiene un material biológicamente degradable acorde con la invención. El material de empaque para alimentos es preferiblemente un material de empaque para frutas o verduras.

15 Otro objetivo de la presente invención es el empleo de un material acorde con la invención para el empaque de alimentos.

Otro objetivo de la presente invención es el empleo de un material estructural organometálico poroso para el empaque de alimentos para la absorción de eteno.

### Ejemplos

#### 20 **Ejemplo 1 producción de un material estructural organometálico a base de formiato de magnesio**

1) nitrato de magnesio *hexahidratado	38,5 mmol	9,90g
2) ácido fórmico	106,5 mmol	4,8g
3) DMF	2,19 mol	160,0g

25 Se disuelve el nitrato de magnesio en DMF en un vaso de precipitados de autoclave. Después de ello se añade el ácido fórmico y se agita la solución por 10 min. (pH=3,49)

Cristalización:

125°C/78h

Producto:

Solución clara con cristales blancos

30 Procesamiento:

Se separan por filtración los cristales, se lava 2 veces con 50 ml de DMF.

Peso resultante: 5,162g

#### **Ejemplo 2 Producción de una lámina biológicamente degradable con material estructural organometálico con agentes industriales de laboratorio**

35 Se disuelven 10 g de Ecoflex® Pellets en  $\text{CHCl}_3$  o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , para obtener una solución con 10 % en peso polímero. Se agita esta solución durante la noche a temperatura ambiente. Después de ello se añade 1 % en peso (ejemplo 2a) o 5 % en peso (ejemplo 2b) de material estructural del ejemplo 1. La suspensión obtenida es agitada por aproximadamente 30 minutos hasta lograr homogeneidad. Con ayuda de una racleta se distribuye la suspensión sobre una placa de vidrio. Después de evaporarse el solvente se obtiene luego de aproximadamente 1 hora una película sobre la placa de vidrio, la cual dado el caso puede ser separada de la placa de vidrio por disolución con algo de agua, para obtener una lámina.

40

**Ejemplo 3 Medición de la adsorción**

Para el material estructural del ejemplo 1 se ejecuta una medición de adsorción/desorción con ayuda de una balanza de suspensión magnética Rubotherm (version metálica o sistema de dosificación).

5 La figura 1 muestra la absorción de eteno a 298 K. Para esto se representan la absorción A (en mg de eteno / g de material estructural) como función de la presión absoluta P (en mbar).

**Ejemplo 4 Influencia del material estructural en el proceso de maduración de una fruta**

Se almacenan aproximadamente 600 g de bananas en un recipiente seco a temperatura ambiente por 12 días con 1 g de material estructural (4a) y sin material estructural (4b) del ejemplo 1.

Después de ello resulta el siguiente estado de las bananas:

	con MOF (4a)	sin MOF (4b)
consistencia	blanda	blanda a pastosa
olor	dulzón	Descompuesto

10

Se muestra que mediante la presencia del material estructural organometálico se reduce el proceso de maduración de las bananas.

**Ejemplo 5 Propiedades de adsorción de gas para eteno**

15 La siguiente tabla muestra la capacidad de absorción para eteno de diferentes materiales de sorción a temperatura ambiente y 1 bar.

Material	Superficie Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	Absorción de eteno (% en peso)
Carbón activado	1900	-
Zeolita 13X	700	8
Formiato de Mg MOF (Ej. 1)	500-600	8
Cu-BTC MOF (Basolite® C 300)	1200	17

**Ejemplo 6 Permeabilidad del eteno de una lámina Ecoflex®**

Se emplea el material estructural del ejemplo 1 como aditivo en una lámina biológicamente degradable de la marca Ecoflex® y se determina la permeabilidad. La siguiente tabla muestra los datos obtenidos.

ES 2 436 366 T3

% en peso MOF	Espesor de laminas ( $\mu\text{m}$ )	Permeabilidad ( $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^3 / \text{d} / \text{bar}$ )
0	223,3	5,00E+04
0	191,8	5,16E+04
1	199,8	5,59E+04
1	207,3	1,01E+05
1	196,4	1,18E+05
1	172,8	1,23E+05
5	198,1	5,63E+04
5	225,2	1,14E+05
5	194,4	1,20E+05
5	206,4	1,13E+05

**REIVINDICACIONES**

1. Material biológicamente degradable en forma de una lamina o una película, donde el material contiene un polímero, donde el polímero contiene por lo menos un material estructural organometálico poroso y el por lo menos un material estructural organometálico poroso contiene por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado unido de manera coordinada a por lo menos ión metálico.
2. Material según la reivindicación 1, **caracterizado porque** éste está presente en forma de una lámina.
3. Material según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la lamina exhibe un espesor inferior a 100 µm.
4. Material según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero es un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilo.
5. Material según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el por lo menos un ión metálico es un ión elegido de entre el grupo consistente Mg, Ca y Al.
6. Material según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado se deriva de ácido fórmico, ácido acético o un ácido di- o policarboxílico alifático.
7. Material según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el por lo menos un material estructural organometálico exhibe una fracción de 0,01 % en peso a 10 % en peso referida al peso total del polímero.
8. Empaques para alimentos que contienen un material según una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Empleo de un material según una de las reivindicaciones 1 a 7, para el empaque de alimentos.
10. Empleo de un material estructural organometálico poroso para empaque de alimentos para la absorción de eteno.

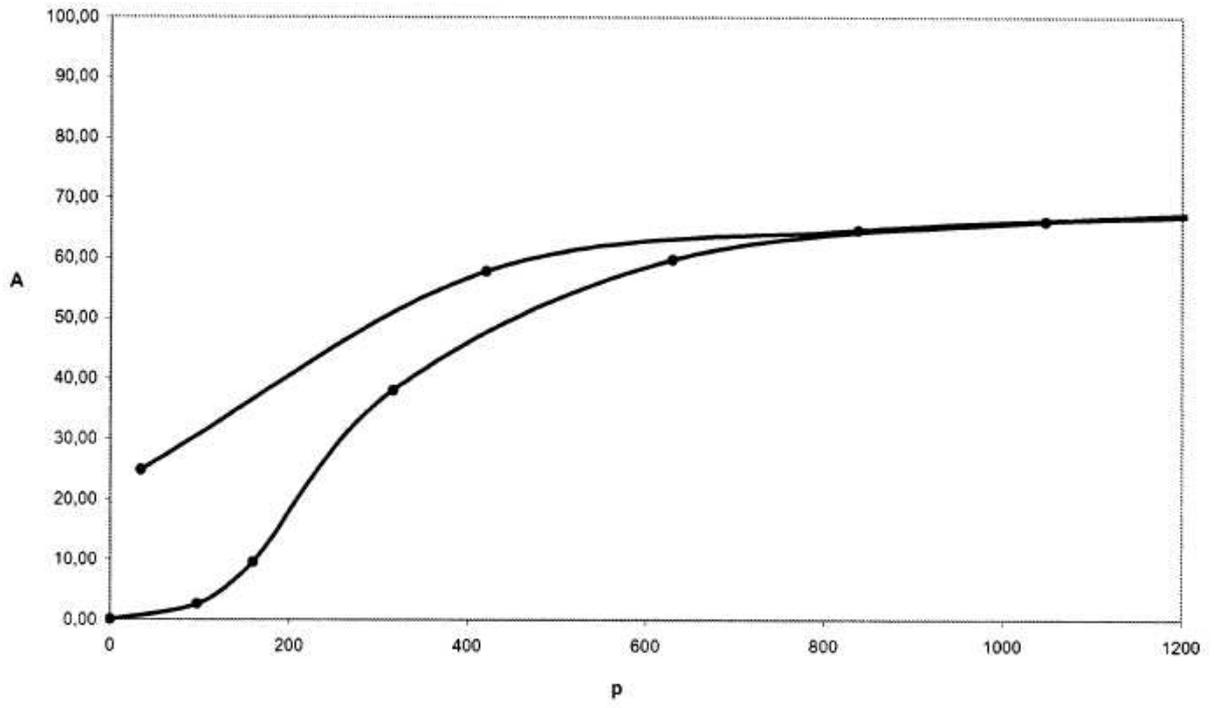


Fig. 1