

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 276**

51 Int. Cl.:

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2016 PCT/EP2016/078423**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017 WO17089344**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2016 E 16801176 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3380227**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una composición de moldeo y producción de cuerpos conformados que contienen MOF**

30 Prioridad:

27.11.2015 EP 15196727

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

08.06.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MAURER, STEFAN;
REINHARDT, CAROLINE;
ARNOLD, LENA;
HOFMANN, CLAUS;
KOSTUR, MILAN y
MUELLER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 765 276 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

Procedimiento de preparación de una composición de moldeo y producción de cuerpos conformados que contienen MOF

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición de moldeo y para la producción de cuerpos conformados que contienen material esqueleto de metal orgánico, comprendiendo el procedimiento la preparación de una mezcla y producción de la composición de moldeo, en la que un compuesto orgánico al menos bidentado o y una sal metálica reacciona a un material esqueleto de metal orgánico.

10 Debido a sus grandes superficies, los materiales porosos y, en particular, los materiales esqueleto de metal orgánico (MOF) con superficies de hasta 10.000 m²/g, son de interés para aplicaciones, especialmente en almacenamiento de gas o separación de gases. Para la mayoría de las aplicaciones, es necesario procesar materiales pulverulentos para formar cuerpos compactos. Estos pueden manejarse de manera más conveniente y especialmente de una manera más segura. Los cuerpos con forma permiten una mejor explotación de los volúmenes disponibles en aparatos o tanques y reducen las caídas de presión. El requisito previo para un uso exitoso de cuerpos conformados es, preliminarmente, una alta capacidad de adsorción, estabilidad térmica y mecánica adecuada y alta resistencia a la abrasión. Incluso los choques térmicos resultantes del calor de adsorción liberado en el curso de ciclos continuos de adsorción/desorción pueden ser suficientes para causar fracturas y astillas de los cuerpos en el caso de los cuerpos con forma de zeolita relacionados como se describe en DE 1905019 A. La estabilidad mecánica es indispensable, particularmente para cuerpos conformados, que se usan en tanques de vehículos, expuestos constantemente a la agitación. Una alta estabilidad mecánica de los cuerpos conformados es importante para evitar el desarrollo de polvo debido a la abrasión en un tanque movido.

20 Una conversión presionando un polvo en la forma deseada da como resultado una compresión del material poroso de modo que se aumenta la densidad de ese material. En general, esto da como resultado una disminución del área de superficie de dicho material conformado en comparación con el polvo. Como los efectos ventajosos del material poroso están estrechamente relacionados con el área de superficie del material, una disminución de la superficie en el material poroso es indeseable con respecto a su adsorción, almacenamiento u otras propiedades.

25 Por ejemplo, en el caso de materiales que contienen un esqueleto de metal orgánico, la disminución del área de superficie, por ejemplo, al presionar, durante una etapa de formación de la forma no solo se debe a una reducción física de la superficie externa, sino que también se debe a la destrucción de las estructuras espaciales dentro del esqueleto de metal orgánico. Esto se puede explicar por el alto volumen de poros que resulta en una alta fragilidad de la estructura del esqueleto orgánico en comparación con otras, como las arquitecturas formadas por zeolitas.

30 Para formar varios cuerpos conformados, que también se conoce como moldeo, existen rutas tales como la fabricación de briquetas con prensas de pistón, la fabricación de briquetas mediante prensado de rodillos, la fabricación de briquetas sin aglomerante, la fabricación de briquetas con aglutinantes, la peletización, la mezcla, la fusión, la extrusión, la coextrusión, hilado, deposición, formación de espuma, secado por pulverización, recubrimiento, granulación, en particular granulación por pulverización o granulación según cualquier procedimiento conocido dentro del procesamiento de plásticos o cualquier combinación de al menos dos de los procedimientos mencionados anteriormente.

35 Por lo general, el material esqueleto de metal orgánico se sintetiza dando como resultado un polvo, que se procesa adicionalmente por moldeo para dar los cuerpos conformados. Antes de ser moldeado, el polvo esqueleto de metal orgánico a menudo se filtra, se lava y se seca, lo que representa etapas de procedimiento laboriosos y costosos, especialmente cuando se producen grandes cantidades.

40 El documento WO 2012/156436 A1 divulga un procedimiento de producción de partículas que comprenden compuestos esqueleto de metal orgánico. Las partículas sin aglutinante se obtienen por gelificación de una solución precursora de gel MOF en un fluido inmiscible con la solución precursora de gel MOF o en poros de una matriz macroporosa. Las partículas producidas están presentes en forma de geles secos como xerogeles o aerogeles.

45 El documento WO 2013/160683 A1 se dirige a un procedimiento de preparación de un compuesto esqueleto de metal orgánico que comprende las etapas de poner en contacto un compuesto de metal inorgánico en partículas con un compuesto de ligando orgánico en presencia de un líquido, que no es un disolvente para el compuesto de metal inorgánico. El compuesto esqueleto de metal orgánico producido se separa del líquido y se seca. Además, se describe un lavado del producto.

50 El documento WO 2014/041284 A1 divulga un procedimiento de preparación de un material que comprende material híbrido orgánico-inorgánico cristalino (MHOIC) que se forma con una formulación de unión que comprende un aglutinante hidráulico. Se mezcla un polvo del material híbrido cristalino orgánico-inorgánico con el polvo del aglutinante hidráulico en ausencia de un disolvente y luego se forma, preferentemente por peletización o granulación.

55

El documento WO 2014/191725 divulga un procedimiento similar para la preparación de un compuesto metal orgánico en forma conformada por extrusión, en el que durante la etapa de mezclar los precursores se puede emplear un disolvente o una combinación de disolventes.

5 Zhang et al., en "RSC Advances"(2015), 5, páginas 37691-37696 informan sobre la preparación de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ MOF con diferentes mezclas de disolventes, tales como etanol y agua en diferentes proporciones de volumen.

Plaza et al., en "Separation and Purification Technology" (2012), 90, páginas 109 a 119, informan sobre el material esqueleto de metal orgánico bencenotricarboxilato de Cu, que se sintetiza y forma en esferas. Se aplica síntesis hidrotermal asistida por microondas.

10 Majano et al., en "Advanced Materials" (2013), 25, páginas 1052 a 1057, estudian la conversión a temperatura ambiente escalable de hidróxido de cobre (II) en el material esqueleto de metal orgánico bencenotricarboxilato de Cu (HKUST-1). Después de la síntesis, se obtiene bencenotricarboxilato de Cu puro mediante secado de una lechada. Los cuerpos conformados se forman por extrusión.

15 Crawford et al., en "Chemical Science" (2015), 6 (3), páginas 1645 a 1649 y el material complementario electrónico correspondiente, describen un procedimiento en el que se usan extrusoras de tornillo doble o tornillo simple para la síntesis continua de diversos complejos metálicos. Los reactivos sólidos se mezclan antes de ser alimentados a la extrusora. Los exudados de bencenotricarboxilato de Cu se agitan posteriormente en etanol.

20 Las desventajas de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica son procedimientos separados para síntesis y moldeo, que conducen a un mayor número de etapas de procedimiento requeridos, la aplicación de disolventes con mayor potencial de peligro, solo una mala conversión de los reactivos o pequeñas superficies específicas de los cuerpos conformados resultantes.

Es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento de preparación de una composición de moldeo, que se puede convertir con un número reducido de etapas del procedimiento en cuerpos conformados que comprenden material esqueleto de metal orgánico y que proporcionan áreas superficiales específicas altas y alta estabilidad mecánica.

25 Estos objetos se logran mediante un procedimiento para la producción de cuerpos conformados que contienen material esqueleto de metal orgánico, comprendiendo el procedimiento

a) preparación de una composición de moldeo, que comprende las etapas

30 a₁) preparación de una mezcla, comprendiendo la mezcla un compuesto orgánico al menos bidentado o una sal del mismo, una sal metálica y un disolvente, en el que el disolvente comprende 25% a 60% en volumen de un alcohol, seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, y 40% a 75% en volumen de agua, y

35 a₂) producción de la composición de moldeo, la composición de moldeo comprende al menos un material esqueleto de metal orgánico y el disolvente, en el que el compuesto orgánico al menos bidentado o una sal del mismo y la sal metálica reaccionan con el material esqueleto de metal orgánico y en el que la composición de moldeo tiene un contenido sólido en un intervalo desde 30% a 80% en peso, con referencia a la masa total de la composición de moldeo;

b) alimentación de la composición de moldeo a una extrusora o una prensa de extrusión y

c) conversión de la composición de moldeo en cuerpos conformados, que comprenden al menos el material esqueleto de metal orgánico, por extrusión.

40 Una ventaja del procedimiento de la invención para la preparación de una composición de moldeo es que la composición de moldeo resultante se puede procesar directamente por extrusión, sin ninguna separación adicional o etapas de purificación o secado.

45 Mediante los procedimientos de la presente invención, se pueden evitar etapas de procedimiento adicionales, tales como filtración, lavado y secado entre la síntesis del material esqueleto de metal orgánico y la formación de los cuerpos conformados y, por lo tanto, es posible un procedimiento global más eficaz. Esto es particularmente ventajoso en la producción a gran escala.

50 Una ventaja adicional del procedimiento de la invención es que se reduce la cantidad de disolvente requerido, dando como resultado una cantidad reducida de disolvente, especialmente de disolvente orgánico, que debe eliminarse después del procedimiento. Además, el tiempo total requerido para la preparación de los cuerpos conformados a partir de los materiales de partida, que son los reactivos, se reduce significativamente, así como la demanda de energía, ya que se puede evitar una etapa de secado entre la síntesis y la extrusión.

Además, la composición específica del disolvente permite una conversión satisfactoria con respecto a la formación del material esqueleto de metal orgánico, así como áreas superficiales específicas altas de los cuerpos conformados resultantes. Además, se logra una estabilidad mecánica satisfactoria de los cuerpos conformados en términos de resistencia a la presión.

- 5 Mediante la aplicación de un disolvente que comprende el alcohol, seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, y agua, en comparación con la aplicación de alcohol puro u otro disolvente orgánico, es una ventaja que se reduzcan los requisitos para evitar explosiones.

10 Los materiales esqueleto de metal orgánico altamente porosos se conocen en la técnica anterior. Se distinguen, en particular, por su porosidad y con frecuencia se pueden suministrar a aplicaciones comparables a las conocidas por las zeolitas inorgánicas.

15 Los esqueletos de metal orgánicos generalmente comprenden un compuesto orgánico al menos bidentado, que se coordina con un componente metálico y junto con el componente metálico forma el esqueleto del esqueleto de metal orgánico. Los materiales esqueleto de metal orgánico tales como se describen, por ejemplo, en los documentos US 5,648,508, EP-A-0 709 253, M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152 (2000), páginas 3-20, H. Li et al., Nature 402 (1999), páginas 276 seq., M. Eddaoudi et al. Topics in Catalysis 9 (1999), páginas 105-111, B. Chen et al., Science 291 (2001), páginas 1021-1023.

20 El componente metálico a menudo se selecciona de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa to V y VIa y Ib a VIb de la tabla periódica. Se da de preferencia particular a 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 representa los lantánidos.

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

25 En lo que respecta a los iones de estos elementos, se mencionan particularmente Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ln^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^{+} , Ir^{2+} , Ir^{+} , Ni^{2+} , Ni^{+} , Pd^{2+} , Pd^{+} , Pt^{2+} , Pt^{+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{+} , Bi^{5+} , Bi^{3+} y Bi^{+} .

Se da de preferencia muy particular a Mg, Ca, Al, Y, Sc, Zr, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Ln. Se da de preferencia mayor a Mg, Zr, Ni, Al, Mo, Y, Sc, Mg, Fe, Cu y Zn. En particular, se prefieren Mg, Fe, Zr, Sc, Al, Cu y Zn. Aquí se puede hacer una mención muy particular de Mg, Zr, Al, Cu y Zn, particularmente Cu, Al y Zn, especialmente Cu y Zn.

30 El término "compuesto orgánico al menos bidentado" se refiere a un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo funcional que puede formar al menos dos enlaces coordinados a un ion metálico dado y/o formar un enlace coordinado a cada uno de dos o más, preferentemente dos, átomos de metal. El compuesto orgánico al menos bidentado se puede usar como tal o en forma de una sal del mismo, preferentemente el compuesto orgánico se usa como tal.

35 Como grupos funcionales a través de los cuales se forman los enlaces de coordenadas mencionados anteriormente, se puede hacer mención particular a modo de ejemplo de los siguientes grupos funcionales: $-CO_2H$, $-CS_2H$, $-NO_2$, $-B(OH)_2$, $-SO_3H$, $-Si(OH)_3$, $-Ge(OH)_3$, $-Sn(OH)_3$, $-Si(SH)_4$, $-Ge(SH)_4$, $-Sn(SH)_3$, $-PO_3H$, $-AsO_3H$, $-AsO_4H$, $-P(SH)_3$, $-AS(SH)_3$, $-CH(RSH)_2$, $-C(RSH)_3$, $-CH(RNH_2)_2$, $-C(RNH_2)_3$, $-CH(ROH)_2$, $-C(ROH)_3$, $-CH(RCN)_2$, $-C(RCN)_3$, donde R es, por ejemplo, preferentemente un grupo alquileo que tiene 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, ibutileno, tert-butileno o n-pentileno, o un grupo arilo que comprende 1 o 2 anillos aromáticos, por ejemplo 2 anillos C_6 , que se pueden fusionar opcionalmente y pueden, independientemente uno del otro, estar apropiadamente sustituido por al menos un sustituyente en cada caso y/o puede, independientemente uno del otro, en cada caso comprender al menos un heteroátomo tal como N, O y/o S. En las realizaciones preferidas igualmente, se pueden mencionar grupos funcionales en los que el radical R mencionado anteriormente no está presente. A este respecto, se pueden mencionar, entre otros, $-CH(SH)_2$, $-C(SH)_3$, $-CH(NH_2)_2$, $-C(NH_2)_3$, $-CH(OH)_2$, $-C(OH)_3$, $-CH(CN)_2$ o $-C(CN)_3$.

Sin embargo, los grupos funcionales también pueden ser heteroátomos de un heterociclo. En particular, se pueden mencionar en este documento átomos de nitrógeno.

50 Los al menos dos grupos funcionales se pueden unir en principio a cualquier compuesto orgánico apropiado siempre que se garantice que el compuesto orgánico que lleva estos grupos funcionales es capaz de formar el enlace coordinado y producir el esqueleto.

Los compuestos orgánicos que comprenden los al menos dos grupos funcionales se derivan preferentemente de un compuesto alifático saturado o insaturado o un compuesto aromático o tanto un compuesto alifático como aromático.

El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático puede ser lineal y/o ramificado y/o cíclico, siendo también posible una pluralidad de anillos por compuesto. El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático comprende más preferentemente desde 1 a 15, más preferentemente desde 1 a 14, más preferentemente desde 1 a 13, más preferentemente desde 1 a 12, más preferentemente desde 1 a 11 y en particular preferentemente desde 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. Se da de preferencia particular a esto, entre otros, metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático puede tener uno o más anillos, por ejemplo, dos, tres, cuatro o cinco anillos, pudiendo los anillos estar separados uno del otro y/o al menos dos anillos pueden estar presentes en forma fusionada. El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifático como aromático tiene en particular preferentemente uno, dos o tres anillos, prefiriéndose particularmente uno o dos anillos. Adicionalmente, cada anillo de dicho compuesto puede comprender independientemente al menos un heteroátomo, por ejemplo N, O, S, B, P, Si, Al, preferentemente N, O y/o S. El compuesto aromático o la parte aromática de ambos el compuesto aromático y alifático comprende más preferentemente uno o dos anillos C₆, estando los dos presentes por separado uno del otro o en forma fusionada. En particular, se pueden mencionar benceno, naftaleno y/o bifenilo y/o biperidilo y/o piridilo como compuestos aromáticos.

El compuesto orgánico al menos bidentado es más preferentemente un hidrocarburo alifático o aromático, acíclico o cíclico que tiene desde 1 a 18, preferentemente desde 1 a 10 y en particular 6 átomos de carbono y además tiene exclusivamente 2, 3 o 4 grupos carboxilo como grupos funcionales.

El compuesto orgánico al menos bidentado se deriva preferentemente de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico.

Por ejemplo, el compuesto orgánico al menos bidentado se deriva de un ácido dicarboxílico tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butanodicarboxílico, ácido 1,4-butenodicarboxílico, ácido 4-oxopiran-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido 1,8-heptadecanodicarboxílico, ácido 1,9-heptadecanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido acetilenodicarboxílico, ácido 1,2-bencenodicarboxílico, ácido 1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,3-piridinadicarboxílico, ácido piridina-2,3-dicarboxílico, ácido 1,3-butadieno-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-bencenodicarboxílico, ácido p-bencenodicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metilquinolina-3,4-dicarboxílico, ácido quinolina-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalina-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloroquinoxalina-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminofenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolina-3,4-dicarboxílico, ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolina-2,8-dicarboxílico, ácido diimidadicarboxílico, ácido piridina-2,6-dicarboxílico, ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tiofen-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropiran-4,4-dicarboxílico, ácido perilen-3,9-dicarboxílico, ácido perilenodicarboxílico, ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxaoctanodicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico, ácido octanodicarboxílico, ácido pentano-3,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-bifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminobifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido bencidina-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-bis (fenilamino) benceno- 2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-binaftildicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metilquinolina-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilinoantraquinona-2,4'-dicarboxílico, ácido politetrahidrofurano 250-dicarboxílico, ácido 1,4-bis (carboximetil)piperazina-2,3-dicarboxílico, ácido 7-cloroquinolina-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi)fenil-3-(4-cloro) fenilpirazolina-4,5- dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-5-norborno-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindanodicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidina-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftaleno-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoilbenceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolideno-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico, ácido piridina-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodicarboxílico, ácido hidroxibenzofenonacarboxílico, ácido Pluriol E 300-dicarboxílico, ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazinadicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3 pirazinadicarboxílico, ácido 4,4'-diamino (difenil éter) diimidadicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodi-fenilmetanodiimidadicarboxílico, ácido 4,4'-diamino(difenilsulfona) diimidadicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, 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 antraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difenil-p-terfenil-4,4"- dicarboxílico, ácido (difenil éter)-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4(1H)-oxo-tiocromo-2,8-dicarboxílico, ácido 5-tert-butil-1,3-bencenodicarboxílico, ácido 7,8-quinolinadicarboxílico, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido 1,7-heptanodicarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxi-1,4-dicarboxílico, ácido pirazina-2,3-dicarboxílico, ácido furan-2,5-dicarboxílico, ácido 1-noneno-6,9-dicarboxílico, ácido eicosenodicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxidifenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridinadicarboxílico, ácido ciclohexeno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,9-diclorofluorrubina-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metilquinolina-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-diclorobenzofenona-2', 5'-dicarboxílico, ácido 1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,6-piridinadicarboxílico, ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-bencil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido antraquinona-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico, ácido 1,14-

tetradecanodicarboxílico, ácido 5,6-deshidronorbornano-2,3-dicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridinadicarboxílico o ácido canfordicarboxílico.

Además, el compuesto orgánico al menos bidentado es más preferentemente uno de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo, como tales.

- 5 El compuesto orgánico al menos bidentado puede, por ejemplo, derivarse de un ácido tricarboxílico tal como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolinatricarboxílico, ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 2-fosfono-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] quinolina- 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.

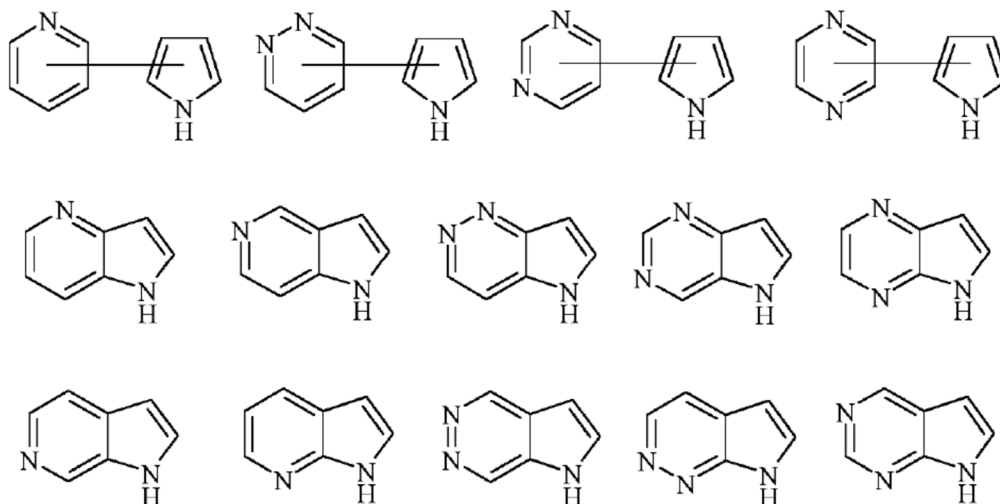
Además, el compuesto orgánico al menos bidentado es más preferentemente uno de los ácidos tricarboxílicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo, como tales.

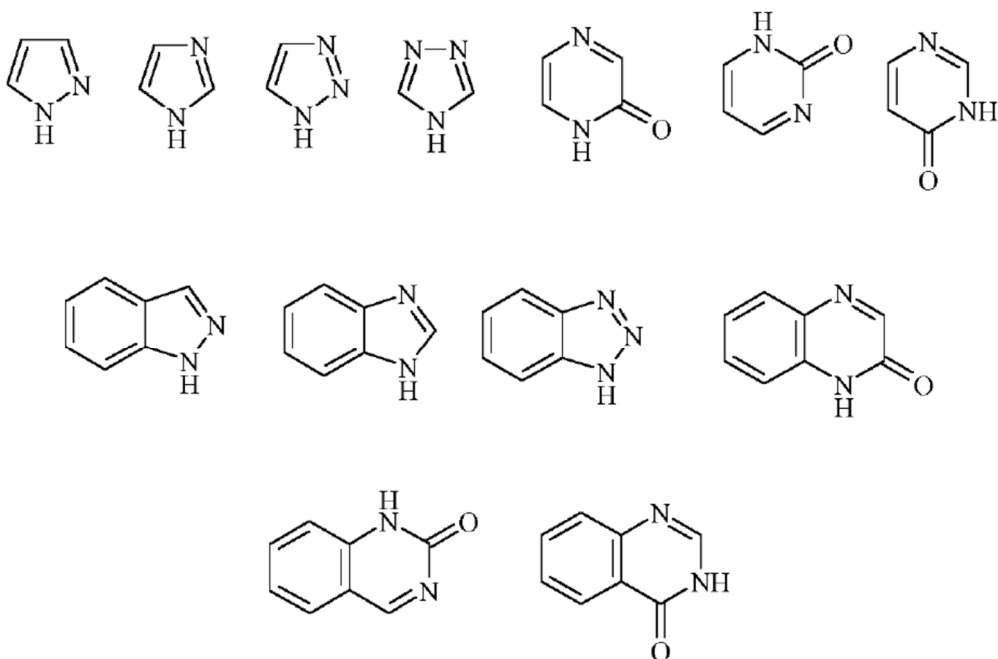
- 15 Ejemplos de un compuesto orgánico al menos bidentado derivado de un ácido tetracarboxílico son ácido 1,1-dioxidoperilo [1,12-BCD] tiopen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílicos tales como ácido perilen-3, 4,9,10-tetracarboxílico o ácido (perilen-1,12-sulfona)-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butanotetracarboxílicos tales 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-hexaoxiciclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ácido 1,2,11,12-dodecanotetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexanotetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octano-tetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decanotetracarboxílico, ácido benzofenonatetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido tetrahidro-furantetracarboxílico o ácidos ciclopentanotetracarboxílicos tal como el ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

Adicionalmente, el compuesto orgánico al menos bidentado es más preferentemente uno de los ácidos tetracarboxílicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo, como tales.

- 25 Los ácidos monocarboxílicos preferidos como compuesto al menos bidentado en el que se forma un enlace coordinado a través del grupo funcional carboxílico son formiatos y formiatos/acetatos mixtos, especialmente en forma de Mg- y Li-MOF (Documentos WO 2009/115513 A1 y WO 2010/012715 A1).

Los heterociclos preferidos como compuesto orgánico al menos bidentado en los que se forma un enlace coordinado a través de los heteroátomos del anillo son los siguientes sistemas de anillo sustituidos o no sustituidos:





Se da de preferencia muy particular al uso opcionalmente al menos de ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos o tetracarboxílicos aromáticos monosustituídos que pueden tener uno, dos, tres, cuatro o más anillos, pudiendo cada uno de los anillos comprender al menos un heteroátomo y dos o más anillos que pueden comprender heteroátomos idénticos o diferentes. Por ejemplo, se da de preferencia a ácidos dicarboxílicos de un anillo, ácidos tricarboxílicos de un anillo, ácidos tetracarboxílicos de un anillo, ácidos dicarboxílicos de dos anillos, ácidos tricarboxílicos de dos anillos, ácidos tetracarboxílicos de dos anillos, ácidos dicarboxílicos de tres anillos, ácidos tricarboxílicos de tres anillos, ácidos tetracarboxílicos de tres anillos, ácidos dicarboxílicos de cuatro anillos, ácidos tricarboxílicos de cuatro anillos y/o ácidos tetracarboxílicos de cuatro anillos. Los heteroátomos apropiados son, por ejemplo, N, O, S, B, P, y los heteroátomos preferidos son N, S y/u O. Los sustituyentes apropiados en este documento son, entre otros, -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o alcoxi.

Los compuestos orgánicos al menos bidentados particularmente preferidos son imidazolatos tales como 2-metilimidazolato, ácido acetilendicarboxílico (ADC), ácido canfordicarboxílico, ácido fumárico (FUM), ácido succínico, ácidos bencenodicarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico (BDC), ácido aminotereftálico, trietilendiamina (TEDA), ácido metilglicínico (MGDA), ácidos naftalenodicarboxílicos (NDC), ácidos bifenildicarboxílicos tales como el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), ácidos pirazinadicarboxílicos tales como el ácido 2,5-pirazinadicarboxílico ácidos bipiridinadicarboxílicos, tal como ácidos 2,2'-bipiridinadicarboxílicos, tales como ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, ácidos bencenotricarboxílicos, tales como ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico o ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BTC, también conocido como ácido trimésico), ácido bencenotetracarboxílico, ácido adamantanotetracarboxílico (ATC), adamantanodiben-zoato (ADB), bencenotribenzoato (BTB), metanotetrabenzoato (MTB), adamantanotetrabenzoato o ácidos dihidroxitereftálicos tales como el ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHBDC), ácido tetrahidropireno-2,7-dicarboxílico (HPDC), ácido bifeniltetracarboxílico (BPTC), 1,3-bis (4-piridil) propano (BPP).

Se da de preferencia muy particular al uso, entre otros, de 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-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, ácido aminotereftálico, trietilendiamina, ácido fumárico, bifenildicarboxilato, ácido 1,5 y 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tert-butylisoftálico, ácido dihidroxibenzoico, bencenotribenzoato, ácido tetrahidropireno-2,7-dicarboxílico, ácido bifeniltetracarboxílico, 1,3-bis(4-piridil)propano y ácidos naftalenodicarboxílico.

Además de estos compuestos orgánicos al menos bidentados, el esqueleto de metal orgánico también puede comprender uno o más ligandos monodentados y/o uno o más ligandos al menos bidentados que no se derivan de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico.

Para los fines de la presente invención, el término "derivado" significa que el compuesto orgánico al menos bidentado está presente en forma parcial o totalmente desprotonada. Adicionalmente, el término "derivado" significa que el compuesto orgánico al menos bidentado puede tener sustituyentes adicionales. De este modo, un ácido dicarboxílico o policarboxílico puede tener no solo la función de ácido carboxílico sino también uno o más sustituyentes independientes tales como grupos amino, hidroxilo, metoxi, halógeno o metilo. Se da de preferencia

a que no esté presente ningún sustituyente adicional. Para los fines de la presente invención, el término "derivado" también significa que la función de ácido carboxílico puede estar presente como un análogo de azufre. Los análogos de azufre son $-C(=O)SH$ y su tautómero $-C(S)SH$.

5 Incluso más preferentemente, el compuesto orgánico al menos bidentado se selecciona del grupo que consiste en ácido fumárico, ácido tereftálico, tricarboxilato de benceno, 2-metilimidazol, ácidos naftalenodicarboxílicos y tribenzoato de benceno. También se prefiere el formiato como compuesto orgánico al menos bidentado.

10 Preferentemente, la sal metálica comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, zinc y aluminio, más preferentemente cobre y zinc y más preferentemente cobre. En una realización preferida, la sal metálica es hidróxido de cobre ($Cu(OH)_2$), carbonato de zinc ($ZnCO_3$), carbonato de zinc básico $[Zn(CO_3)]_2[Zn(OH)_2]_3$, sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, o hidratos de los mismos, o cualquier hidróxido metálico, particularmente preferidos son ($Cu(OH)_2$), carbonato de zinc básico $[Zn(CO_3)]_2[Zn(OH)_2]_3$, sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, o hidratos del mismo. Se da de preferencia particular a ($Cu(OH)_2$) y $[Zn(CO_3)]_2[Zn(OH)_2]_3$.

15 El esqueleto de metal orgánico es más preferentemente cobre-1,3,5-bencenotricarboxilato, también denominado Basolite™ C300 o HKUST-1, orzinc-2-metilimidazol, también denominado ZIF-8 o Basolite™ Z1200. También se prefiere el formiato de Mg (M050).

El término "y/o" que combina dos opciones significa la primera opción o la segunda opción o ambas, la primera y la segunda opción.

20 Los tamaños de poro del esqueleto de metal orgánico se pueden ajustar seleccionando ligandos orgánicos apropiados y/o compuestos de bidentado, también llamados enlazantes. Generalmente, cuanto más grande es el enlazante, mayor es el tamaño de poro. Es concebible cualquier tamaño de poro que todavía sea soportado por un esqueleto de metal orgánico en ausencia de un huésped y a temperaturas de al menos 200 °C. Se prefieren tamaños de poro que varían desde 0,2 nm a 30 nm, siendo particularmente preferidos los tamaños de poro que varían desde 0,3 nm a 3 nm.

25 El esqueleto de metal orgánico comprende poros, en particular microporos o mesoporos. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos se definen por un diámetro en el intervalo desde 2 nm a 50 nm (Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619). La presencia de microporos y/o mesoporos se puede verificar mediante mediciones de sorción que determinan la capacidad de absorción de los esqueletos de metal orgánico para nitrógeno a 77 Kelvin (procedimiento Langmuir) de acuerdo con DIN 66131:1993-07 y/o DIN 66134:1998-2.

30 Para la preparación de la composición de moldeo, la mezcla se agita preferentemente en la etapa a₁) y/o a₂).

Preferentemente, la preparación de la mezcla se realiza en mezcladores estáticos, mezcladores planetarios, mezcladores con recipientes rotativos, mezcladores de platos, molinos de pug, mezcladores de disco de corte, mezcladores centrífugos, molinos de arena, amasadoras, mezcladores internos, muelas de mezcla, amasadoras y se prefieren amasadoras continuas.

35 En una realización preferida, al menos la etapa a₁) se lleva a cabo en un muela de mezcla o amasadora. También la producción de la composición de moldeo en la etapa a₂) se puede llevar a cabo en una muela de mezcla o amasadora.

El material esqueleto de metal orgánico se sintetiza en la mezcla por reacción del compuesto orgánico al menos bidentado y la sal metálica. Por lo general, el inicio de la reacción depende de la presencia del disolvente.

40 En una realización preferida, el disolvente comprende del 28 al 58% en volumen del alcohol, seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, más preferentemente del 30% al 55% en volumen. Preferentemente, el alcohol es etanol. Para esta concentración de alcohol, se logran áreas superficiales específicas aumentadas de los cuerpos conformados resultantes y se garantiza que la composición de moldeo se puede procesar por extrusión. En consecuencia, esta composición disolvente comprende preferentemente 42% a 72% en volumen de agua, más preferentemente 45% a 70% en volumen de agua. En una realización más preferida, el disolvente consiste en 30% a 55% en volumen del alcohol, seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, y 45% a 70% en volumen de agua.

El término "volumen" para el propósito de la invención se refiere al volumen particular a temperatura ambiente, preferentemente de 20 °C a 25 °C, preferentemente 23 °C.

50 Durante la producción de la composición de moldeo, parte del compuesto orgánico al menos bidentado y parte de la sal metálica se disuelve y reacciona para dar el material esqueleto de metal orgánico.

La composición de moldeo comprende por lo general el disolvente, el material esqueleto de metal orgánico y, opcionalmente, un compuesto orgánico al menos bidentado sin reaccionar y/o sal metálica sin reaccionar.

Preferentemente, la mezcla y la composición de moldeo difieren entre sí solo por la proporción del material esqueleto de metal orgánico, la proporción del compuesto orgánico al menos bidentado y la proporción de al menos la sal metálica comprendida en la mezcla y en la composición de moldeo, respectivamente.

5 La composición de moldeo consiste por lo general en un contenido sólido y un contenido líquido. Preferentemente, el líquido comprende el disolvente y, opcionalmente, un compuesto orgánico al menos bidentado disuelto y la sal metálica disuelta, preferentemente el líquido es el disolvente.

10 La composición de moldeo tiene un contenido sólido en un intervalo desde 30% a 80% en peso, con referencia a una masa total de la composición de moldeo. Preferentemente, la composición de moldeo tiene un contenido sólido en el intervalo desde 40% a 60% en peso. Por lo general, la materia sólida comprendida en la composición de moldeo comprende el material esqueleto de metal orgánico, el compuesto orgánico al menos bidentado, y la sal metálica, preferentemente la materia sólida consiste en el material esqueleto de metal orgánico, el compuesto orgánico al menos bidentado y la sal metálica, más preferentemente la materia sólida es un material esqueleto de metal orgánico.

15 Las cantidades definidas del alcohol, seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, y agua, así como la proporción del alcohol, seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, para garantizar una aglomeración exitosa de la materia sólida en los cuerpos conformados resultantes.

20 El contenido sólido definido es ventajoso para obtener una composición de moldeo, que se puede procesar directamente por extrusión dando como resultado cuerpos conformados estables. La viscosidad de la composición de moldeo se define esencialmente por el contenido sólido.

En una realización preferida, la sal metálica es hidróxido de cobre. El uso de hidróxido de cobre como reactivo tiene la ventaja de que solo se forma agua como subproducto.

Además, en una realización preferida, el compuesto orgánico al menos bidentado es ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico.

25 La mezcla puede comprender aglutinantes, lubricantes y/u otras sustancias adicionales, preferentemente comprende al menos un aglutinante y/o lubricante, que estabiliza los materiales a aglomerar. En cuanto a al menos un aglutinante opcional, se puede emplear cualquier material conocido por un experto para promover la adhesión entre las partículas a moldear juntas.

30 Los aglutinantes, lubricantes o aditivos apropiados son, por ejemplo, óxido de aluminio o aglutinantes que comprenden óxido de aluminio, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 94/29408, dióxido de silicio, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 94/13584, minerales de arcilla como se describe, por ejemplo, en el documento JP 03-037156 A, por ejemplo, montmorillonita, caolín, bentonita, hallosita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 102 544 B1, por ejemplo
35 tetraalcoxisilanos tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o, por ejemplo, trialcoxisilanos tales como trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos tales como tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tributoxititanato, o, por ejemplo, trialcoxititanatos, tales como trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxircirconatos, por ejemplo, tetraalcoxircirconatos tales como tetrametoxicirconato, tetraetoxicirconato, tetrapropoxicirconato, tetrabutoxicirconato, o, por ejemplo, trialcoxircirconatos tales como trimetoxicirconato, trietoxicirconato, tripropoxicirconato, tributoxicirconato, sols de sílice, sustancias anfífilas, cobre, grafito, palmitato de ascorbilo, grafito natural expandido (ENG), carburo de silicio, polisacáridos, ácidos grasos, resinas de silicio alquílico, materiales esqueleto de metal orgánico, donde el esqueleto de metal orgánico tiene una composición de capa o mezclas de los mismos

45 Los aglutinantes, lubricantes o aditivos preferidos son grafito, ácido esteárico, estearato de magnesio, plaquetas de cobre, carburo de silicio, grafito natural expandido (ENG), palmitato de ascorbilo, polisacáridos, por ejemplo disponible comercialmente como Zusoplast PS1 de Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH, óxido de polietileno (PEO), óxido de aluminio, por ejemplo disponible comercialmente como Pural SB o mezclas de los mismos. Los lubricantes más preferidos son polisacáridos tales como Zusoplast PS1, óxido de polietileno (PEO), por ejemplo
50 disponible comercialmente como PEO E160 de Sigma-Aldrich, o mezclas de los mismos.

Los aglutinantes apropiados están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo nombres comerciales como Pural® SB (óxido de aluminio), Ludox® AS 40 (sílice coloidal) o Silres® MSE100 (grupos metilo y metoxi que contienen polisiloxano).

55 Otros aditivos que se pueden usar son, entre otros, aminas o derivados de aminas tales como compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que comprenden carbonato, por ejemplo, carbonato de calcio. Tales aditivos adicionales se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 389 041 A1, EP 0 200 260 A1 o WO

95/19222. Además, se pueden añadir agentes formadores de poros tales como polímeros orgánicos, preferentemente metilcelulosa, o mezclas de los mismos.

Se descubrió que los aglutinantes típicos tales como los aplicados para la extrusión de zeolitas (por ejemplo, óxido de aluminio, arcillas tales como, por ejemplo, caolín, atapulgita, bentonita, dióxido de silicio, se compararan en los documentos DE 1 905 019, DE 2 117 479, US 1 332 847) interactúan bien con los MOF parcialmente orgánicos que producen cuerpos conformados mecánicamente estables con la resistencia adecuada. El experto en el campo esperaría un cambio a un aglutinante al menos parcialmente orgánico, ya que se sabe que los materiales con polaridades similares interactúan mejor entre sí. Se compara por ejemplo, la observación básica de que el agua hidrófila y el aceite hidrófobo no se mezclan. La dureza de los extruidos obtenidos según la invención puede alcanzar valores sorprendentemente altos, al menos comparables a los de las zeolitas (por ejemplo, los documentos EP 1 467 811, DE 2 117 479), aunque los MOF parcialmente orgánicos no permiten la calcinación después de la etapa de conformación. Las zeolitas en comparación requieren altas temperaturas de calcinación (unos pocos cientos de °C) para producir extruidos de suficiente dureza (por ejemplo, EP 1 467 811). Los MOF, sin embargo, se descomponen a estas altas temperaturas debido a las unidades orgánicas que se queman. Sorprendentemente, el tratamiento térmico a temperaturas considerablemente reducidas (por ejemplo, 200 °C) produce cuerpos conformados con la dureza adecuada.

Además, estos aglutinantes convencionales no bloquean las estructuras MOF altamente porosas que exhiben hasta el área de superficie de 20 veces en comparación con las zeolitas. Esta área de superficie alta es el requisito previo para el rendimiento superior de los MOF en aplicaciones tales como el almacenamiento de gas natural. Por lo tanto, es obligatorio preservar la superficie lo mejor posible en el procedimiento de extrusión. Debido a las altas áreas de superficie de los extruidos obtenidos según la invención, muestran una alta absorción de metano.

Además, se pueden usar sustancias orgánicas que mejoran la viscosidad y/o polímeros hidrófilos, por ejemplo, celulosa o poliácridatos. La sustancia orgánica que mejora la viscosidad usada puede ser igualmente cualquier sustancia apropiada para este propósito. Los preferidos son en particular los polímeros hidrófilos, por ejemplo, celulosa, almidón, poliácridatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno y politetrahydrofurano. Estas sustancias promueven principalmente la formación de un material plástico durante el amasado, el moldeo y/o una etapa de secado opcional al unir las partículas primarias y, además, garantizar la estabilidad mecánica del moldeo durante el moldeo y el procedimiento de secado opcional.

En una realización preferida, la mezcla comprende del 1% al 10% en peso de un lubricante, con referencia a la suma de la masa inicial del compuesto orgánico al menos bidentado y la masa inicial de la sal metálica.

La masa inicial es genéricamente la masa que está presente en la mezcla, antes de que comience la reacción del compuesto orgánico al menos bidentado y la sal metálica al material esqueleto de metal orgánico. Y la masa inicial es la masa total de todos los compuestos orgánicos al menos bidentados y la sal metálica, respectivamente, que se agrega a la mezcla.

Más preferentemente, la masa total del compuesto orgánico al menos bidentado y la masa total de la sal metálica se agrega preferentemente a la mezcla de una vez. Y la masa total del disolvente se agrega preferentemente de una vez a la mezcla. En una realización alternativa, el disolvente se agrega paso a paso a la mezcla en la etapa a₁).

Preferentemente, el compuesto orgánico al menos bidentado y la sal metálica se mezclan primero y luego se agrega el aglutinante, lubricante y/u otra sustancia adicional, seguido por el disolvente.

Además, el lubricante es preferentemente óxido de polietileno y/o un polisacárido.

En la realización preferida, en la que el esqueleto de metal orgánico es Cu-1,3,5-bencenotricarboxilato, en la mezcla, una proporción inicial de la cantidad molar del metal comprendido en la sal metálica a la cantidad molar del compuesto orgánico al menos bidentado está en un intervalo desde 1,3 a 1,7, más preferentemente desde 1,4 a 1,6, por ejemplo 1,5. El término "inicial" en proporción inicial se entiende correspondientemente a la masa inicial. Estas proporciones iniciales conducen a una composición esencialmente estequiométrica de la mezcla que tiene la ventaja de que una cantidad reducida de reactivos sin reaccionar permanece en la composición de moldeo y no se debe efectuar una separación adicional.

En otra realización preferida, en la que el esqueleto de metal orgánico es Zn-2-metilimidazolato, en la mezcla una proporción inicial de la cantidad molar del metal comprendido en la sal metálica a la cantidad molar del compuesto orgánico al menos bidentado está en un intervalo de 0,3 a 0,8, más preferentemente desde 0,4 a 0,6, por ejemplo 0,5.

En una realización particularmente preferida, el ion metálico y el compuesto orgánico al menos bidentado se usan en cantidades estequiométricas con respecto al esqueleto de metal orgánico que se va a formar, esto es, no se usa exceso del ion metálico o el compuesto orgánico al menos bidentado. La proporción molar real del ion metálico

y el compuesto orgánico en este caso depende de la naturaleza de los materiales de partida, particularmente la carga del ion metálico y el número de sitios de coordinación del compuesto orgánico.

5 A modo de ejemplos, dicha cuestión debería aclararse: por ejemplo, cuando el MOF que se preparará en el procedimiento de la invención es Cu-1,3,5-bencenotricarboxilato, la proporción molar preferida del ion metálico - Cu^{2+} - y el compuesto orgánico al menos bidentado - ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico - es 3:2. Cuando el MOF preparado en el procedimiento de la invención es Zn-2-metilimidazolato, la proporción molar preferida de Zn^{2+} y 2-metilimidazol es 1:2.

En una realización preferida, la etapa a₂) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 70 °C, más preferentemente de 15 °C a 50 °C. Preferentemente, no se lleva a cabo calentamiento externo de la mezcla.

10 El documento WO-A-03/102000 describe en términos generales la conversión de polvo de esqueleto de metal orgánico en cuerpos conformados como pellas con una resistencia a la presión en el intervalo desde 2 N a 100 N. En un ejemplo, las pellas que tienen una resistencia a presión de 10 N se realizan mediante prensa excéntrica.

15 En el contexto de la presente invención, el término "cuerpo conformado" se refiere a cualquier cuerpo sólido que tenga al menos un contorno exterior bidimensional y se extienda hasta al menos 0,02 mm en al menos una dirección en el espacio. No se aplican otras restricciones, esto es, el cuerpo puede tomar cualquier forma concebible y puede extenderse en cualquier dirección por cualquier longitud siempre que se extienda al menos a 0,02 mm en una dirección. En una realización preferida, los cuerpos conformados no se extienden a más de 50 mm y no a menos de 0,02 mm en todas las direcciones. En una realización preferida adicional, este intervalo está limitado desde 1,5 mm a 5 mm.

20 En general, en lo que respecta a la geometría de los cuerpos conformados, se prefieren los cuerpos esféricos o cilíndricos, así como las pellas en forma de disco o cualquier otra geometría apropiada, tal como panales, mallas, cuerpos huecos, disposiciones de alambres, etc.

25 Los cuerpos conformados son cuerpos sólidos, en los que el material esqueleto de metal orgánico se distribuye preferentemente de manera homogénea sobre todo el cuerpo conformado. Por lo general, también la porosidad es homogénea sobre los cuerpos conformados.

En general, el término "moldeo" se refiere a cualquier procedimiento conocido para el experto en el campo por el cual una sustancia que no cumple con el requisito mencionado anteriormente de un cuerpo conformado, esto es, cualquier polvo, sustancia en polvo, matriz de cristallitos etc., se puede formar en un cuerpo conformado que sea estable en las condiciones de su uso previsto.

30 La extrusión se realiza en extrusoras convencionales, por ejemplo, de modo que se obtienen extrusiones que tienen un diámetro de, usualmente, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mm, en particular desde aproximadamente 1 a aproximadamente 5 mm. Tales aparatos de extrusión se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 2, p. 295 et seq., 1972. Alternativamente al uso de una extrusora, se usa para extrusión preferentemente una prensa de extrusión.

35 La extrusión se puede realizar a presión elevada (que varía desde la presión atmosférica hasta varios 100 bar), a temperaturas elevadas (que varía desde la temperatura ambiente hasta 300 °C) o en una atmósfera protectora (gases nobles, nitrógeno o mezclas de los mismos). Cualquier combinación de estas condiciones también es posible.

40 Por lo general, la presión en la extrusora o prensa extrusora está en un intervalo de 50 bar a 250 bar, preferentemente desde 50 bar a 150 bar.

45 En una realización preferida, la composición de moldeo no se filtra antes de alimentarse a la extrusora o la prensa de extrusión. Además, la composición de moldeo preferentemente no se seca antes de ser alimentada a la extrusora o la prensa de extrusión. Y la composición de moldeo preferentemente no se lava antes de ser alimentada a la extrusora o la prensa de extrusión. En una realización preferida adicional, la composición de moldeo no se filtra, no se lava y no se seca antes de alimentarse a la extrusora o la prensa de extrusión. En una realización más preferida, comprendiendo la etapa a), la etapa a₁) y la etapa a₂), es seguido directamente por la etapa b).

Preferentemente, el tiempo de residencia en la etapa a) contando desde el comienzo de la reacción hasta la alimentación de la composición de moldeo en la extrusora y/o la prensa de extrusión está preferentemente en un intervalo desde 20 minutos a 75 minutos, más preferentemente desde 30 minutos a 45 minutos.

50 Una ventaja adicional del procedimiento de la invención es que los extruidos obtenidos muestran una absorción de metano similar en comparación con los extruidos de síntesis convencional, en la que el material esqueleto de metal orgánico se cristaliza en primer lugar en un reactor seguido de filtración y lavado, por ejemplo en un filtro Nutsche o filtro prensa, y secado del polvo antes de la extrusión.

Por lo general, la composición de moldeo comprende 30% a 60% en peso, preferentemente 45% a 55% en peso del material esqueleto de metal orgánico, cuando se alimenta a la extrusora o la prensa de extrusión, con referencia a la masa total de la composición de moldeo.

5 Preferentemente, la composición de moldeo se transporta solo una vez a través de la extrusora o la prensa de extrusión.

10 La mayoría, si no todas, las sustancias aditivas mencionadas anteriormente se pueden eliminar de los cuerpos conformados mediante secado o calentamiento, opcionalmente en una atmósfera protectora o bajo vacío. Para mantener el material MOF intacto, los cuerpos conformados preferentemente no están expuestos a temperaturas superiores a 300 °C. Sin embargo, los estudios muestran que calentar y/o secar en las condiciones suaves mencionadas anteriormente, en particular el secado al vacío, preferentemente muy por debajo de 300 °C, es suficiente para eliminar al menos los compuestos orgánicos y el agua de los poros del material MOF. En general, las condiciones se adaptan y se eligen dependiendo de las sustancias aditivas usadas.

15 Los cuerpos conformados obtenidos después del moldeo se pueden someter a una etapa de secado y/o etapa de activación, que generalmente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo desde 80 a 250 °C, preferentemente en el intervalo desde 80 a 150 °C a uno o más niveles de temperatura. Preferentemente, los cuerpos conformados se secan a una temperatura de secado en un intervalo desde 80 °C a 250 °C. Preferentemente, el secado y/o activación se lleva a cabo bajo presión reducida o bajo una atmósfera de gas protector, que comprende nitrógeno.

Preferentemente, los compuestos agregados como aditivos se eliminan al menos parcialmente de los cuerpos conformados durante este procedimiento de secado.

20 Por lo general, la composición de moldeo se convierte en cuerpos conformados al ser transportada a través de la extrusora o la prensa de extrusión dando como resultado una cuerda, que se corta o se rompe en cuerpos conformados individuales.

25 Dependiendo de los reactivos y el procedimiento de moldeo, los cuerpos conformados tienen preferentemente un área de superficie específica de al menos 500 m²/g, más preferentemente al menos 600 m²/g, aún más preferentemente al menos 700 m²/g, en particular preferentemente al menos 800 m²/g.

En una realización particularmente preferida, los cuerpos conformados tienen un área de superficie específica por masa de al menos 1000 m²/g determinada según BET (DIN ISO 9277:2003-05) por adsorción de N₂ a 77 K, preferentemente entre 900 m²/g y 5000 m²/g, dependiendo de la selección del material esqueleto de metal orgánico.

30 En una realización preferida, los cuerpos conformados tienen una resistencia a la presión en el intervalo de 2 N a 1000 N, preferentemente entre 15 N y 100 N.

35 La resistencia a la presión, también llamada resistencia de corte o resistencia de corte lateral, se define dentro del significado de la presente invención como resistencia a la presión lateral y se puede medir con un dispositivo de clasificación de dureza de Zwick. La resistencia a la presión se puede medir en un aparato de Zwick (modelo: BZ2.5/TS1S) según DIN EN ISO 9001:2008.

40 Los cuerpos conformados resultantes de los procedimientos según la presente invención se pueden aplicar para sorción de al menos un líquido o gas para el almacenamiento de al menos un líquido o gas, para la separación, como catalizador, como soporte, como desecante, como material de intercambio iónico, como tamiz molecular, como material para cromatografía, como material para liberación selectiva y/o absorción de moléculas, como material para reconocimiento molecular, como material para nanotubos y/o como material para nano reactores. En una realización preferida, los cuerpos conformados producidos según la invención se usan para el almacenamiento de gas, que se selecciona del grupo que consiste en gas natural, gas de esquisto, gas ciudad, metano, etano, butano, hidrógeno, propano, propeno, etileno, dióxido de carbono, agua y combinaciones de los mismos. En una realización particularmente preferida, los cuerpos conformados se usan para el almacenamiento de un gas que comprende metano y/o hidrógeno.

Otros gases almacenables por medio de los cuerpos conformados son acetileno, óxidos de nitrógeno, oxígeno, óxidos de azufre, halógenos, hidrocarburos halogenados, NF₃, SF₆, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, formaldehído, gases nobles, en particular helio, neón, argón, criptón y xenón.

50 Para los fines de la presente invención, los términos "gas" y "líquido" se usan en aras de la simplicidad, pero las mezclas de gases y las mezclas líquidas o soluciones líquidas también están abarcadas por el término "gas" o "líquido".

55 Si los cuerpos conformados de la invención se usan para almacenamiento, esto se lleva a cabo preferentemente en un intervalo de temperatura de -200 °C a + 80 °C. Se prefiere más un intervalo de temperatura desde -80 °C a + 80 °C. Un intervalo de presión preferido es desde 1 bar a 1000 bar (absoluto), más preferentemente desde 1 bar a 700 bar, en particular preferentemente desde 1 bar a 300 bar y más preferentemente desde 2 bar a 250 bar.

Los procedimientos de almacenamiento por medio de cuerpos conformados producidos según la presente invención se pueden usar como, por ejemplo, los cuerpos conformados de esqueletos de metal orgánicos. En general, se describen en los documentos WO-A 2005/003622, WO-A 2003/064030, WO-A 2005/049484, WO-A 2006/089908 y DE-A 10 2005 012 087.

- 5 Los procedimientos de separación o purificación por medio de cuerpos conformados producidos según la presente invención se pueden usar como, por ejemplo, los cuerpos conformados de esqueletos de metal orgánicos. En general, estos se describen en los documentos EP-A 1 674 555, DE-A 10 2005 000938 y DE-A 10 2005 022 844. Un gas que se separa preferentemente es dióxido de carbono, en particular de una mezcla de gases que además comprende monóxido de carbono. Otros gases o componentes volátiles que se separan preferentemente son impurezas a base de azufre en el gas natural o gas de esquisto como el sulfuro de hidrógeno o el sulfuro de carbonilo.

10 Sin embargo, los cuerpos conformados también se pueden usar para absorber un líquido para su almacenamiento, separación, liberación controlada y/o reacción química. Ejemplos de dicho líquido son desinfectantes, disolventes inorgánicos u orgánicos, combustibles, en particular gasolina o diesel, líquido hidráulico, líquido refrigerante, líquido de frenos o aceite, en particular aceite de máquina. Además, el líquido puede ser hidrocarburos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos halogenados o mezclas de los mismos. En particular, el líquido puede ser acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, bromobenceno, butanol, tert-butanol, quinolina, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, éter dietílico, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido acético, acetato de etilo, etanol, carbonato de etileno, dicloruro de etileno, etilenglicol, etilenglicol dimetil éter, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, cloruro de metileno, metil etil cetona, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, nitrobenzoceno, nitrometano, piperidina, propanol, carbonato de propileno, pirridina, disulfuro de carbono, sulfolano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, trietilamina, trietilenglicol, triglicina, agua o mezclas de los mismos.

25 Además, los cuerpos conformados también se pueden usar para absorber una sustancia de olor. Preferentemente, la sustancia de olor es un compuesto orgánico o inorgánico volátil que comprende al menos uno de los elementos nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, flúor, cloro, bromo o yodo o es un hidrocarburo insaturado o aromático o un aldehído saturado o insaturado o una cetona. Los elementos más preferidos son nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre, cloro, bromo; en particular se da de preferencia a nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre.

30 En el contexto de la presente invención, una sustancia de olor volátil tiene preferentemente un punto de ebullición o intervalo de ebullición por debajo de 300 °C. Más preferentemente, la sustancia de olor es un compuesto o mezcla fácilmente volátil. En particular, preferentemente, la sustancia de olor tiene un punto de ebullición o intervalo de ebullición inferior a 250 °C, más preferentemente inferior a 230 °C, en particular preferentemente inferior a 200 °C.

35 Ejemplos en los que puede tener lugar una reacción química en presencia de material esqueleto de metal orgánico son la alcoxilación de monooles y también de polioles. El procedimiento de tales alcoxilaciones se describe en el documento WO-A 03/035717 y también el documento WO-A 2005/03069. Asimismo, los cuerpos conformados se pueden usar para la epoxidación y también para la producción de carbonatos de polialquileño y peróxido de hidrógeno. Tales reacciones se describen en los documentos WO-A 03/101975, WO-A 2004/037895 y también el documento US-A 2004/081611.

Se da de preferencia particular al uso en vehículos. El término "vehículo" incluye, entre otros, automóviles, camiones, barcos, aviones, motocicletas, vehículos de tres ruedas y similares.

Se prefieren particularmente las aplicaciones en sistemas de gas adsorbente como tanques de gas natural adsorbido (ANG), separación de gases y depuración de gases.

45 La presente invención se ilustra por medio de las figuras y ejemplos a continuación.

Breve descripción de las figuras:

La figura 1 muestra el difractograma XRD del ejemplo comparativo 1.

La figura 2 se refiere al difractograma XRD del ejemplo comparativo 2.

La figura 3 muestra el difractograma XRD del ejemplo comparativo 3.

50 La figura 4 muestra el difractograma XRD del ejemplo 1.

La figura 5 muestra el difractograma XRD del ejemplo 2.

La figura 6 se refiere al difractograma XRD del ejemplo 4.

La figura 7 muestra el difractograma XRD del ejemplo 5.

La figura 8 se refiere al difractograma XRD del ejemplo 6.

Ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos comparativos 1 a 4 (CE1 a CE4) y ejemplos 1 a 4 (E1 a E4)

- 5 201,2 g del ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) y 145,5 g de hidróxido de cobre se mezclaron durante 10 minutos en una muela de mezcla de Simpson Technologies. El BTC se aplicó con una pureza del 98% y el hidróxido de cobre se aplicó con una pureza del 95%. La proporción inicial de la cantidad molar de cobre a la cantidad molar de BTC fue generalmente de 1,51. Para el ejemplo comparativo 2, se aplicaron 165,2 g de hidróxido de cobre y la proporción inicial de la cantidad molar de cobre a la cantidad molar de BTC fue de 1,71
- 10 Posteriormente, se agregó al menos un lubricante y la mezcla se mezcló adicionalmente durante 5 minutos. Como lubricante, se aplicó el polisacárido Zusoplast PS1 o Zusoplast PS1 y el óxido de polietileno PEO E160, respectivamente. Posteriormente, se agregaron cantidades variables de un disolvente con una composición variable, que consiste en etanol y agua, a la mezcla sólida, seguido de un tiempo de mezcla adicional de al menos 30 minutos.
- 15 La composición de moldeo resultante se alimentó a una prensa de extrusión, 8MP Modul 40 de RexRoth, y se produjeron extruidos con un diámetro de 3,5 mm a una presión entre 35 bares y 150 bares.

Los extruidos resultantes se secaron durante 16 horas a 120 °C y luego se midieron por difracción de rayos X (XRD, la figura 1 a la figura 6). El área de superficie específica se midió según BET (DIN ISO 9277:2003-05).

- 20 Se llevó a cabo una medición de la dureza de corte como se describe en la anterior Solicitud de Patente Alemana No. 103261137.0 del 6 de junio de 2003 (BASF AG): las durezas de corte se midieron según DIN EN ISO 9001:2008 en un aparato de Zwick (modelo: BZ2.5/TS1S; carga inicial: 0,5 N, velocidad de avance preliminar: 10 mm/min; velocidad de prueba: 1,6 mm/min) y son la media de en cada caso 10 extruidos de catalizador medidos. En detalle, la dureza de corte se determinó de la siguiente manera: los extruidos se cargaron con una fuerza creciente por medio de un cortador que tenía un espesor de 0,3 mm hasta que el extruido se había cortado. La fuerza requerida para esto es la dureza de corte en N (Newton). La determinación se llevó a cabo en un aparato de prueba de Zwick, Ulm, que tenía una placa giratoria en una posición fija y un punzón vertical de libre movimiento con un cortador incorporado que tenía un espesor de 0,3 mm. El punzón móvil con el cortador se conectó a una celda de carga para registrar la fuerza y durante la medición se movió hacia la placa giratoria en la que se encontraba el extruido que se va a medir. El aparato de prueba se controló a través de un ordenador que registró y evaluó los resultados
- 25 de la medición. Se tomaron 10 extruidos rectos, preferentemente sin grietas, de una muestra bien mezclada y se determinaron sus durezas de corte y posteriormente se promediaron.
- 30

- Las densidades manipuladas de los envases de extruidos se determinaron usando un volumétrico de sacudidas tipo STAV II de J. Engelsmann AG. El fabricante ha probado la máquina según DIN ISO 787 (Parte 11 de 1995). Se colocó una cantidad pesada de la muestra respectiva en un cilindro a escala de 1000 o 100 mL. Después de golpear el cilindro 3000 veces, se determinó el volumen resultante del empaque y se calculó la densidad dividiendo el peso de la muestra por el volumen de la muestra.
- 35

Ejemplo 5.1 (E5.1)

- El ejemplo 5.1 se llevó a cabo según el procedimiento descrito para los ejemplos comparativos 1 a 4 y los ejemplos 1 a 4 con la diferencia de que los extruidos se produjeron a mayor escala. 2260 g de ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) y 2720 g de hidróxido de cobre cuando se aplicaron, lo que resulta en una proporción inicial de la cantidad molar de cobre a la cantidad molar de BTC de 1,71.
- 40

La composición de moldeo resultante se alimentó a una prensa de extrusión de Loomis para la producción de extruidos con un diámetro de 3,5. Los extruidos resultantes se midieron por difracción de rayos X (XRD, la figura 7).

45 Ejemplo 5.2 (E5.2)

El ejemplo 5.2 se llevó a cabo según el procedimiento descrito en el ejemplo 5.1 con la diferencia de que la composición de moldeo resultante se alimentó a un extrusor de Sela para la producción de extruidos con un diámetro de 3,5.

Ejemplo 6 (E6)

- 50 El ejemplo 6 se llevó a cabo según el procedimiento descrito para los ejemplos comparativos 1 a 4 y los ejemplos 1 a 4 con la diferencia de que, en lugar de BTC e hidróxido de cobre, se mezclaron 368,2 g de 2-metilimidazol y

250 g de hidróxido de carbonato de zinc, resultando en una proporción inicial de la cantidad molar de zinc a la cantidad molar de 2-metilimidazol de 1,5.

Las composiciones específicas de la mezcla y los resultados de los ejemplos comparativos 1 a 4 y los ejemplos 1 a 6 se resumen en la tabla 1. El contenido de los lubricantes se da en % en peso, con referencia a la suma de la masa inicial de BTC y la masa inicial de hidróxido de cobre y la suma de la masa inicial de 2-metilimidazol e hidrato de hidróxido de carbonato de zinc, respectivamente, y el contenido sólido se refiere a la masa total de la composición de moldeo. Se entiende que los extruidos estables se cortan o rompen de hebras continuas, proporcionando un diámetro constante, que fueron producidos por el extrusor o la prensa de extrusión. Los extruidos estables poseían además una distribución homogénea de la resistencia al corte.

5

10 Los extruidos se midieron por difracción de rayos X (XRD, la figura 8).

Tabla 1

No.	Disolvente		Contenido sólido	Lubricante		Densidad compactada	Fuerza de corte	Área de superficie BET	fechas de extrusión estables
	Etanol	Agua		Zusoplast PS1	PEO E160				
	[% en vol]	[% en vol]	[% en p]	[% en p]	[% en p]	[g/L]	[N]	[m ² /g]	
CE1	15	85	49	2	2	403,3	27	422	no
CE2	15	85	46	2	2	283	9,5	246	no
CE3	67,5	32,5	51	2	2	340	28,3	1036	no
CE4	80	20	55	2	2	380	23,7	966	no
E1	32,5	67,5	44	2	2	300	21,2	1057	sí
E2	42,5	57,5	49	5	0	329	15,9	1129	sí
E3	50	50	46	2	2	376	36,8	951	sí
E4	50	50	49	5	0	360	25,1	1089	sí
E5.1	50	50	49	2	2	475	33	1013	sí
E5.2	50	50	49	2	2	514	44	1022	sí
E6	50	50	69	2	2	416	12	1032	sí

Los difractogramas XRD relacionados con el ejemplo comparativo 3 y con los ejemplos 1, 2 y 4 a 6 muestran que se formó el esqueleto metalorgánico BTC de cobre. Para un contenido de etanol en el disolvente de menos del 20%, se observó una disminución drástica en el área de superficie BET.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de cuerpos conformados que contienen material esqueleto de metal orgánico, comprendiendo el procedimiento:
 - a) preparación de una composición de moldeo, que comprende las etapas
 - 5 a₁) preparación de una mezcla, comprendiendo la mezcla un compuesto orgánico al menos bidentado o una sal del mismo, una sal metálica y un disolvente, en el que el disolvente comprende 25% a 60% en volumen de un alcohol, seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, y 40% a 75% en volumen de agua, y
 - 10 a₂) producción de la composición de moldeo, comprendiendo la composición de moldeo al menos un material esqueleto de metal orgánico y el disolvente, en la que el compuesto orgánico al menos bidentado o una sal del mismo y la sal metálica reaccionan con el material esqueleto de metal orgánico y en el que la composición de moldeo tiene un contenido sólido en un intervalo de 30% a 80% en peso, con referencia a la masa total de la composición de moldeo;
 - b) alimentación de la composición de moldeo a una extrusora o una prensa de extrusión y
 - 15 c) conversión de la composición de moldeo en cuerpos conformados, que comprenden al menos el material esqueleto de metal orgánico, por extrusión.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición de moldeo tiene un contenido sólido en un intervalo desde 40% a 60% en peso, con referencia a la masa total de la composición de moldeo.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la sal metálica comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ca, Al, Y, Sc, Zr, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Cu, Ni, Zn y Ln, preferentemente Mg, Zr, Ni, Al, Mo, Y, Sc, Mg, Fe, Cu y Zn, más preferentemente Mg, Fe, Zr, Sc, Al, Cu y Zn, incluso más preferentemente Mg, Zr, Al, Cu y Zn, incluso más preferentemente cobre, zinc y aluminio.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla comprende al menos un aglutinante y/o lubricante.
- 25 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que la mezcla comprende del 1% al 10% en peso de un lubricante, con referencia a la suma de la masa inicial del compuesto orgánico al menos bidentado y la masa inicial de la sal metálica.
6. El procedimiento según la reivindicación 4 o 5, en el que el lubricante es óxido de polietileno y/o un polisacárido.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la sal metálica y el compuesto orgánico al menos bidentado se usan en cantidades estequiométricas.
- 30 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa a₂) se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de 15 °C a 70 °C.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la sal metálica es (Cu(OH)₂ o [Zn(CO₃)]₂[Zn(OH)₂]₃.
- 35 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el compuesto orgánico al menos bidentado es el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico o 2-metilimidazol.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que al menos la etapa a₁) se lleva a cabo en una muela de mezcla o amasadora.
- 40 12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la composición de moldeo no se filtra antes de ser alimentada a la extrusora o la prensa de extrusión.
13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la composición de moldeo no se seca antes de ser alimentada a la extrusora o la prensa de extrusión.
14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, los cuerpos conformados se secan a una temperatura de secado en un intervalo de 80 °C a 250 °C.
- 45 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la composición de moldeo comprende 30% a 60% en peso del material esqueleto de metal orgánico, cuando se alimenta a la extrusora o prensa de extrusión, con referencia a la masa total de la composición de moldeo.

FIG.1

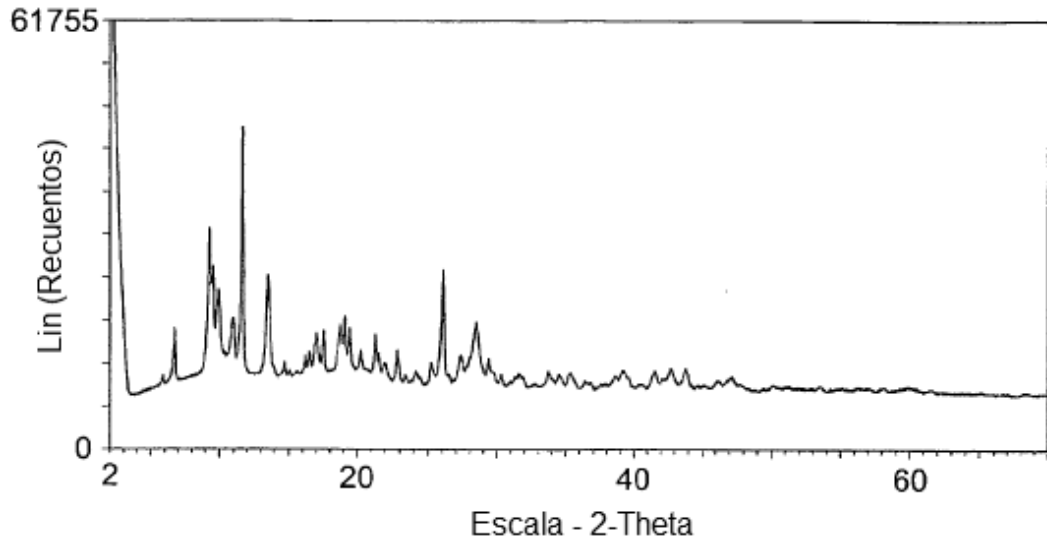


FIG.2

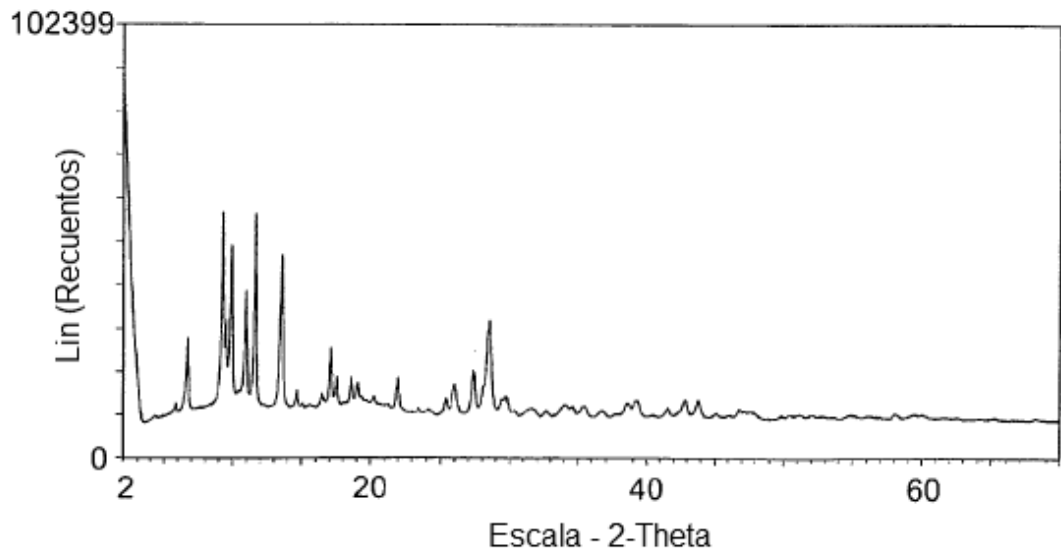


FIG.3

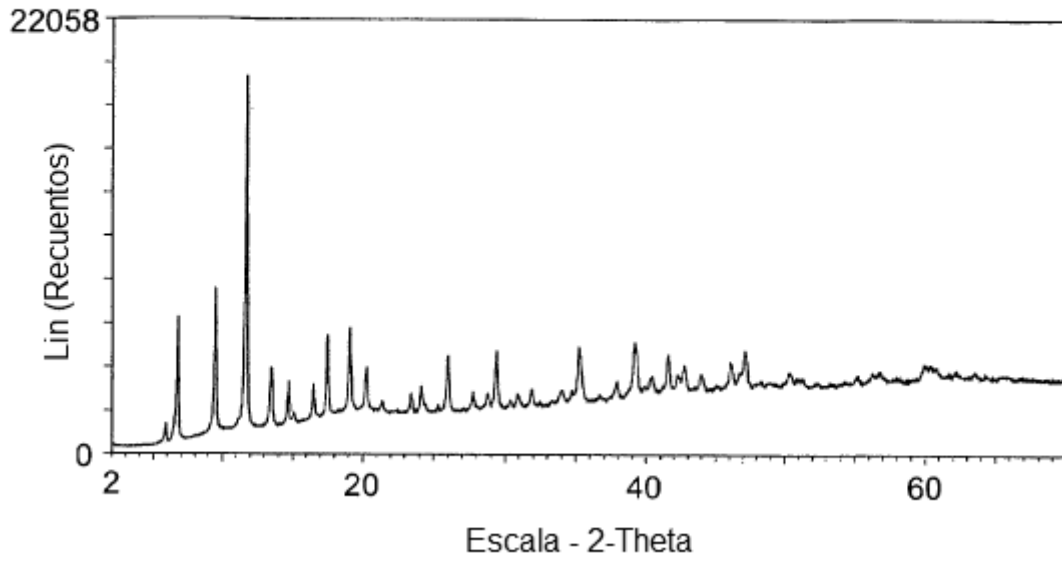


FIG.4

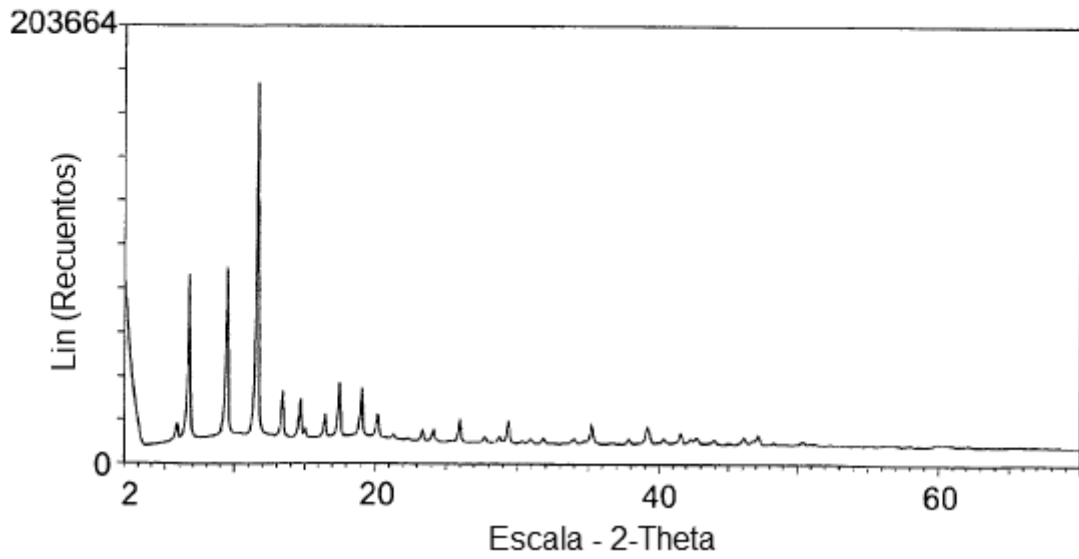


FIG.5

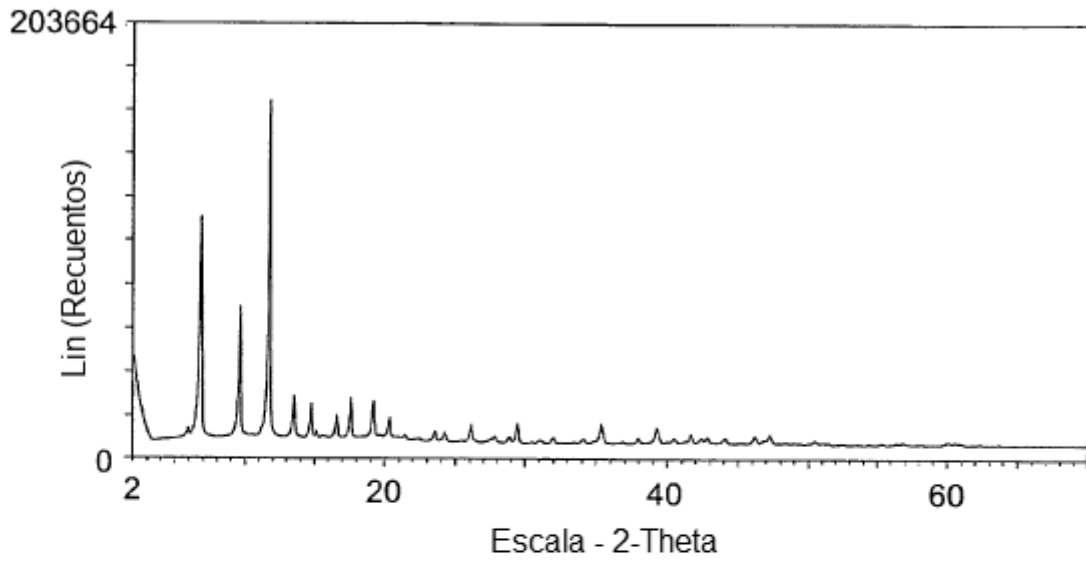


FIG.6

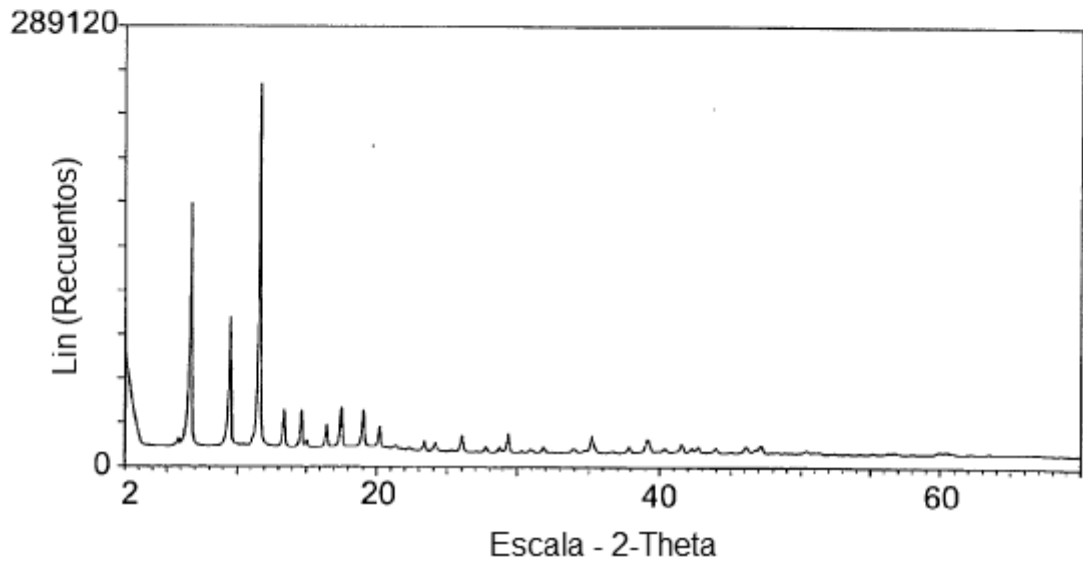


FIG.7

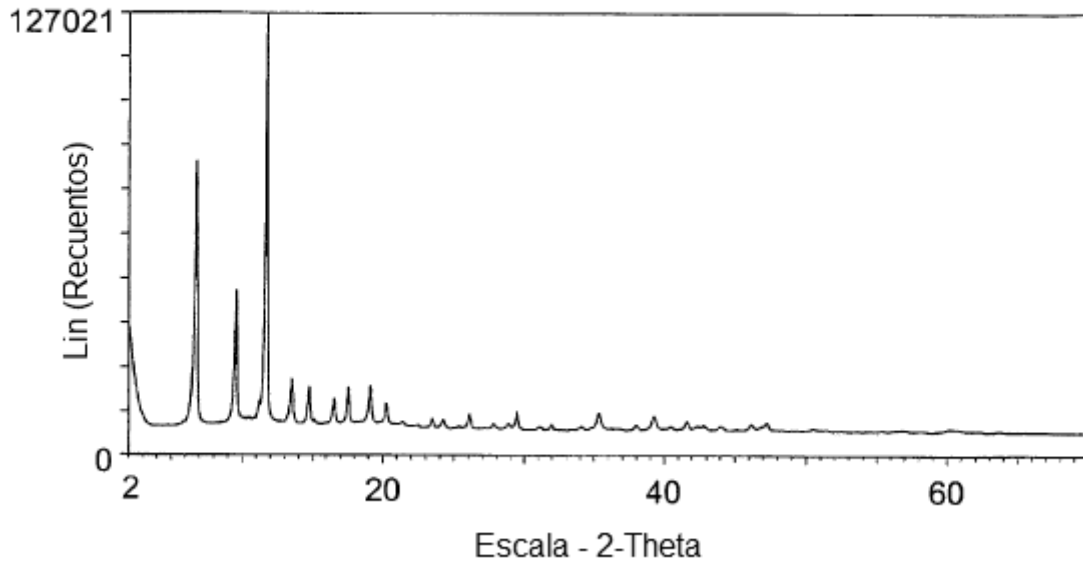


FIG.8

