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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. März 2013 (28.03.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/041402 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 233/10 (2006.01) *B01D 15/36* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/067687

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2012 (11.09.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11181912.4 20. September 2011 (20.09.2011) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SIEMER, Michael** [DE/DE]; D3, 2, 68159 Mannheim (DE). **KLEIN, Michael** [DE/DE]; Höhenstr. 10, 66879 Reichenbach-Steegen (DE). **SON, Sunghee** [KR/DE]; Eschkopfstraße 2, 68159 Mannheim (DE). **MASSONNE, Klemens** [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE). **VAGT, Uwe** [DE/DE]; Rathenaustr. 2, 68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: PROCESS FOR THE PURIFICATION OF IONIC LIQUIDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract: Process for the purification of salts K^+X^-, where K^+ is any desired cation and X^- is an organic anion with at least 6 carbon atoms, characterized in that a) the salts K^+X^- are present in compositions which comprise water-soluble salts $(K^+)_nY^{n-}$ as impurities, where K^+ is the above cation, Y^{n-} is an inorganic anion or an organic anion having at most 10 carbon atoms that is different from X^-, and n is 1, 2 or 3, b) the composition is passed over a strongly basic anion exchanger which binds the anions X^- and Y^{n-} and releases OH^-, giving an aqueous mixture comprising K^+ OH^-, c) the strongly basic anion exchanger is regenerated, i.e. the bonded anions X^- and Y^{n-} are released by flushing the strongly basic anion exchanger with a base M^+OH^- to form an aqueous solution comprising M^+X^- and $(M^+)_nY^{n-}$, where M^+ is any desired cation different from K^+, d) the anions X^- of the salts M^+X^- are converted to the acids HX by adding a water-soluble hydrogen acid $(H^+)_mZ^{m-}$, where m is 1, 2 or 3, during which two phases are formed, an organic phase which contains HX, and an aqueous phase which contains the water-soluble salts $(M^+)_mZ^{m-}$ and $(M^+)_n$ Y^{n-} or acids $(H^+)_n$ Y^{n-}, e) the organic phase is separated off and f) the organic phase (containing HX) and the aqueous mixture obtained in b) (containing KOH), optionally with the addition of further HX, are converted to K^+X^- and H_2O.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Reinigung von Salzen K^+X^-, wobei K^+ für ein beliebiges Kation und X^- für ein organisches Anion mit mindestens 6 C-Atomen steht, dadurch gekennzeichnet, dass a) die Salze K^+X^- in Zusammensetzungen vorliegen, die als Verunreinigungen wasserlösliche Salze $(K^+)_n$ Y^{n-} enthalten, wobei K^+ für das obige Kation, Y^{n-} für ein anorganisches Anion oder ein von X^- verschiedenes organisches Anion mit maximal 10 C-Atomen und n für 1, 2 oder 3 steht, b) die Zusammensetzung über einen stark basischen Anionentauscher geführt wird, welcher die Anionen X^- und Y^{n-} bindet und OH^- frei setzt, so dass ein wässriges Gemisch, enthaltend K^+ OH^- erhalten wird, c) der stark basische Anionentauscher regeneriert wird, dass heißt die gebundenen Anionen X^- und Y^{n-} durch Spülen des stark basischen Anionentauschers mit einer Base M^+OH^- unter Bildung einer wässrigen Lösung, enthaltend M^+X^- und $(M^+)_nY^{n-}$, frei gesetzt werden, wobei M^+ für ein beliebiges von K^+ verschiedenes Kation steht d) die Anionen X^- der Salze M^+X^- durch Zusatz einer wasserlöslichen Wasserstoffsäure $(H^+)_mZ^{m-}$, wobei m für 1, 2 oder 3 steht, in die Säuren HX und überführt werden, wobei sich zwei Phasen ausbilden, eine organische Phase, welche HX enthält, und eine wässrige Phase, welche die wasserlösliche Salze $(M^+)_mZ^{m-}$ und (M^+)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/041402 A1

$_n Y^{n-}$ oder Säuren $(H^+)_n Y^{n-}$ enthält, e) die organische Phase abgetrennt wird und f) die organische Phase (enthaltend HX) und das in b) erhaltene wässrige Gemisch (enthaltend KOH), gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem HX, zu K^+X^- und H_2O umgesetzt werden.

Verfahren zur Reinigung von ionischen Flüssigkeiten

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Salzen K^+X^-, wobei K^+ für ein beliebiges Kation und X^- für ein organisches Anion mit mindestens 6 C-Atomen steht, welches dadurch gekennzeichnet, dass

a) die Salze K^+X^- in Zusammensetzungen vorliegen, die als Verunreinigungen wasserlösliche Salze $(K^+)_n Y^{n-}$ enthalten, wobei K^+ für das obige Kation, Y^{n-} für ein anorganisches Anion oder ein von X^- verschiedenes organisches Anion mit maximal 10 C-Atomen und n für 1, 2 oder 3 steht,

b) die Zusammensetzung über einen stark basischen Anionentauscher geführt wird, welcher die Anionen X^- und Y^{n-} bindet und OH^- frei setzt, so dass ein wässriges Gemisch, enthaltend K^+ OH^- erhalten wird,

c) der stark basische Anionentauscher regeneriert wird, dass heißt die gebundenen Anionen X^- und Y^{n-} durch Spülen des stark basischen Anionentauschers mit einer Base M^+OH^- unter Bildung einer wässrigen Lösung, enthaltend M^+X^- und $(M^+)_nY^{n-}$, frei gesetzt werden, wobei M^+ für ein beliebiges von K^+ verschiedenes Kation steht

d) die Anionen X^- der Salze M^+X^- durch Zusatz einer wasserlöslichen Wasserstoffsäure $(H^+)_m Z^{m-}$, wobei m für 1, 2 oder 3 steht, in die Säuren HX und überführt werden, wobei sich zwei Phasen ausbilden, eine organische Phase, welche HX enthält, und eine wässrige Phase, welche die wasserlösliche Salze $(M^+)_m Z^{m-}$ und $(M^+)_n Y^{n-}$ oder Säuren $(H^+)_n Y^{n-}$ enthält,

e) die organische Phase abgetrennt wird und

f) die organische Phase (enthaltend HX) und das in b) erhaltene wässrige Gemisch (enthaltend KOH), gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem HX, zu K^+X^- und H_2O umgesetzt werden.

Salze mit einem organischen Kation sind z.B. als ionische Flüssigkeiten von Bedeutung. Ionische Flüssigkeiten haben einen Schmelzpunkt kleiner 200°C, insbesondere kleiner 100°C.

Für ionische Flüssigkeiten gibt es eine große Anzahl von technischen Verwendungen, z.B. als Lösemittel. Bei der Verwendung werden ionische Flüssigkeiten im Allgemeinen nicht verbraucht, sondern nur verunreinigt. Da es sich um hochpreisige Salze handelt, besteht ein Bedarf an besonders effektiven und günstigen Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Verwendung erhaltenen Gemische, so dass eine Wiederverwendung erfolgen kann.

Bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten zur Auflösung von Zellulose entstehen z.B. Gemische, welche neben der ionischen Flüssigkeit Lösemittel, insbesondere Wasser, eingebrachte Verunreinigungen, z.B. eingebrachte Säuren, Salze oder Abbauprodukte der Zellulose und der ionischen Flüssigkeit enthalten. Abbauprodukte der Zellulose sind insbesondere kurzkettige Carbonsäuren, welche dann auch durch Gleichgewichtsreaktionen als zum Kation der ionischen Flüssigkeit zugehörige Anionen vorliegen. Auch anorganische Kationen können als Verunreinigungen vorliegen. Unerwünscht ist insbesondere Chlorid, da es zu Korrosion an Anlagenteilen führen kann.

Zur Wiederverwendung der ionischen Flüssigkeit besteht ein Bedarf an einem einfachen und effektiven Verfahren, Säuren und deren in Salzen vorliegende Anionen, insbesondere kurzkettige Carbonsäuren und deren Anionen sowie unerwünschte anorganische Anionen abzutrennen.

Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 11158189.8 (PF 71814) ist ein Verfahren zur Abtrennung von Säuren mit einem schwach basischen Ionentauscher bekannt. Das Verfahren eignet sich nicht zur Abtrennung von Salzen und deren Anionen. Schwach basische Ionenaustauscher sind solche, welche als Ionen-Austausch-Polymer ein Polymer mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen enthalten und so Säuren binden können. Dabei lagert sich das Säureproton an die Aminogruppe an (Quaternisierung) und das Säureanion ist als Gegenanion gebunden. Anionen von Salzen können daher so nicht abgetrennt werden.

Gewünscht ist daher ein Verfahren, mit dem auch die Anionen von Salzen, insbesondere kurzkettige Anionen von Carbonsäuren abgetrennt werden.

Bei dem Verfahren gemäß Anmeldenummer 11158189.8 (PF 71814) werden alle Säuren abgetrennt, in geringen Mengen auch die Wasserstoffsäure des Anions der ionischen Flüssigkeit, da die Anionen der ionischen Flüssigkeit mit den zugehörigen Wasserstoffsäuren im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Gewünscht ist daher ein Verfahren, bei dem die so abgetrennten Säuren des Anions der ionischen Flüssigkeiten zur Neubildung der ionischen Flüssigkeit verwendet werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher ein einfaches und effektives Verfahren zur Abtrennung von unerwünschten Anionen aus ionischen Flüssigkeiten, bzw. Zusammensetzungen, die ionische Flüssigkeiten enthalten.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Zu Verfahrensschritt a)

In einer bevorzugten Ausführungsform haben die Salze K^+X^- einen Schmelzpunkt kleiner 100°C (1 bar, Normaldruck); es handelt sich daher bei den Salzen K^+X^- um ionische Flüssigkeiten.

Insbesondere sind die Salze K^+X^- bei Normalbedingungen (21°C, 1 bar) flüssig.

Zum Kation K^+

Geeignete organische Kationen K^+ sind insbesondere organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff oder Phosphor.

Insbesondere handelt es sich bei den organische Kationen um Verbindungen mit einer Ammonium-gruppe (Ammonium – Kationen), einer Oxonium –gruppe (Oxonium-Kationen), einer Sulfonium – gruppe (Sulfonium-Kationen) oder einer Phosphonium – Gruppe (Phosphonium-Kationen).

Bevorzugt handelt es sich um ein organisches Kation mit mindestens einem Stickstoffatom.

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei den organischen Kationen um Ammonium - Kationen, worunter hier

nicht-aromatische Verbindungen mit lokalisierter positiver Ladung am Stickstoffatom, z.B. Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff (quaternäre Ammoniumverbindungen) oder

Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff, wobei eine Bindung eine Doppelbindung ist, oder

aromatische Verbindungen mit delokalisierter positiver Ladung und mindestens einem, vorzugsweise ein bis drei Stickstoffatomen im aromatischen Ringsystem

verstanden werden.

Bevorzugte organische Kationen sind quaternäre Ammonium- Kationen, vorzugsweise solche mit drei oder vier aliphatischen Substituenten, besonders bevorzugt C1- bis C12- Alkylgruppen, am Stickstoffatom, welche gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituiert sein können.

Ebenfalls bevorzugt sind organische Kationen, die ein heterocyclisches Ringsystem enthalten, wobei mindestens ein, vorzugsweise ein bis drei Stickstoffatome, Bestandteil des Ringsystems sind.

In Betracht kommen monocyclische, bicyclische, aromatische oder nicht-aromatische Ringsysteme. Genannt seien z.B. bicyclische Systeme, wie sie in WO 2008/043837 beschrieben sind. Bei den bicyclischen Systemen der WO 2008/043837 handelt es sich um Diazabicyclo- Derivate, vorzugsweise aus einem 7- und einem 6 Ring, welche eine Amidiniumgruppe enthalten; genannt sei insbesondere das 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-enium- Kation.

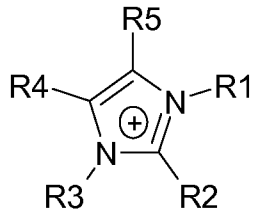
Ganz besonders bevorzugte sind Kationen, die ein heterocyclisches Ringsystem mit ein oder zwei Stickstoffatomen als Bestandteil des Ringsystems enthalten.

Als derartige organische Kationen in Betracht kommen z.B. Pyridinium-Kationen, Pyridazinium-Kationen, Pyrimidinium-Kationen, Pyrazinium-Kationen, Imidazolium-Kationen, Pyrazolium-Kationen, Pyrazolinium-Kationen, Imidazolinium-Kationen, Thiazolium-Kationen, Triazolium-Kationen, Pyrrolidinium-Kationen und Imidazolidinium-Kationen. Diese Kationen sind z.B. in WO 2005/113702 aufgeführt. Soweit es für eine positive Ladung am Stickstoffatom oder im aromatischen Ringsystem notwendig ist, sind die Stickstoffatome jeweils durch ein Wasserstoffatom oder eine organische Gruppen mit im Allgemeinen nicht mehr als 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere eine C1 bis C16 Alkylgruppe, insbesondere eine C1 bis C10, besonders bevorzugt eine C1 bis C4 Alkylgruppen substituiert.

Auch die Kohlenstoffatome des Ringsystems können durch organische Gruppen mit im Allgemeinen nicht mehr als 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere eine C1 bis C16 Alkylgruppe, insbesondere eine C1 bis C10, besonders bevorzugt eine C1 bis C4 Alkylgruppen substituiert sein.

Besonders bevorzugte Ammonium-Kationen sind quaternäre Ammonium-Kationen, Imidazolium-Kationen, Pyrimidinium-Kationen und Pyrazolium-Kationen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem organischen Kation um Imidazolium-Kationen der nachstehenden Formel I,



worin

R1 für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen steht und
R2, R3, R4 und R5 für ein H-Atom oder einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen.

In Formel I stehen R1 und R3 vorzugsweise unabhängig für einen organischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen. Insbesondere stehen R1 und R3 für einen aliphatischen Rest, insbesondere einen aliphatischen Rest ohne weitere Heteroatome, z.B. für eine Alkylgruppe. Besonders bevorzugt stehen R1 und R3 unabhängig voneinander für eine C1- bis C10- bzw. eine C1 bis C4 Alkylgruppe.

In Formel I stehen R2, R4 und R5 vorzugsweise unabhängig für ein H-Atom oder einen organischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen; insbesondere stehen R2, R4 und R5 für ein H-Atom oder

einen aliphatischen Rest. Besonders bevorzugt stehen R2, R4 und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder eine Alkylgruppe, insbesondere stehen R2, R4 und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder eine C1 bis C4 Alkylgruppe. Ganz besonders bevorzugt stehen R2, R4 und R5 jeweils für ein H-Atom.

Zum Anion X^-

X^- steht für ein organisches Anion mit mindestens 6, insbesondere mindestens 8 C-Atomen. Im Allgemeinen enthält X^- nicht mehr als 30, insbesondere nicht mehr als 20 C-Atome.

Insbesondere steht X^- für ein Anion mit einer Carboxylat- Sulfonat-, oder Sulfatgruppe.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält X^- außer den Sauerstoffatomen und Schwefelatomen in der Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe keine weiteren Heteroatome. Insbesondere besteht das Anion X^- aus einer anionischen Gruppe ausgewählt aus einer Carboxylat-, einer Sulfonat- oder einer Sulfatgruppe und darüber hinaus aus einem Kohlenwasserstoffrest ohne weitere Heteroatome oder funktionelle Gruppen.

Geeignete Anionen mit einer Sulfatgruppe sind insbesondere Anionen der Formel R_a-O-SO_3^-, wobei R_a für eine C6- bis C20 Alkylgruppe steht.

Geeignete Anionen mit einer Sulfonatgruppe sind insbesondere Anionen der Formel R_b-SO_3^-, wobei R_b für eine C6- bis C20 Alkylgruppe steht.

Insbesondere steht X^- für ein organisches Anion mit einer Carboxylatgruppe.

Als derartige Carboxylate seien insbesondere organische Verbindungen mit 6 bis 20 C-Atomen genannt, die eine Carboxylatgruppe enthalten.

Es kann sich dabei sowohl um aliphatische als auch um aromatische Carboxylate handeln, wobei unter den aromatischen Carboxylate solche verstanden werden, die aromatische Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind aliphatische oder aromatische Carboxylate, die außer den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppe keine weiteren Heteroatome enthalten, z.B. die Carboxylate der Alkancarbonsäuren, Alkencarbonsäuren, Alkincarbonsäuren, Alkadiencarbonsäuren, Alkatriencarbonsäuren, , Benzoesäure oder Phenylessigsäure. Geeignete Carboxylate der Alkancarbonsäuren, Alkencarbonsäuren und Alkadiencarbonsäuren sind auch als Fettsäure- Carboxylate bekannt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei X^- um ein C6- bis C20- Alkanoat.

Ganz besonders bevorzugt sind C6- bis C20- Alkanoate (Carboxylate der Alkancarbonsäuren, insbesondere C8- bis C16- Alkanoate.

Genannt seien insbesondere die Carboxylate der n-Capronsäure (C6-Carbonsäure) n-Caprylsäure (C8-Carbonsäure, Octansäure), n-Caprinsäure (C10-Carbonsäure, Decansäure), Laurinsäure (C12-Carbonsäure, Dodecansäure), Palmitinsäure (C16-Carbonsäure, Hexadecansäure) oder Stearinsäure (C18-Carbonsäure). In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei den Anionen der Salze um Carboxylate der C6 bis C20 Alkancarbonsäuren, d.h. C6 - C20 Alkanoate. Genannt seien insbesondere C8 bis C16 Alkanoate und in einer besonderen Ausführungsform C8 bis C12 Alkanoate.

Die Wasserstoffsäuren HX der Anionen X^- haben keine oder nur eine begrenzte Wasserlöslichkeit. Bei 20°C, 1 bar lösen sich vorzugsweise maximal 100 Gramm HX in 1000 Gramm Wasser, insbesondere lösen sich maximal 50 Gramm HX in 1000 Gramm Wasser, ganz besonders bevorzugt lösen sich maximal 20 Gramm HX in 1000 Gramm Wasser; in einer besonderen Ausführungsform lösen sich maximal 10 Gramm bzw. maximal 5 Gramm HX in Wasser.

Als Salze $K^+ X^-$ seien exemplarisch genannt:

1-Ethyl-3-methyl-imidazolium octanoat,
1-Methyl-3-methyl-imidazolium octanoat,
1-Ethyl-3-ethyl-imidazolium octanoat,

1-Ethyl-3-methyl-imidazolium ethylhexanoat,
1-Methyl-3-methyl-imidazolium ethylhexanoat,
1-Ethyl-3-ethyl-imidazolium ethylhexanoat,

1-Ethyl-3-methyl-imidazolium isononanoat,
1-Methyl-3-methyl-imidazolium isononanoat,
1-Ethyl-3-ethyl-imidazolium isononanoat,

zu weiteren Bestandteilen der unter a) verwendeten Zusammensetzungen

Die in a) verwendete Zusammensetzung enthält neben den Salzen K^+X^- als Verunreinigungen wasserlösliche Salze $(K^+)_n Y^{n-}$, wobei K^+ für das obige Kation, Y^{n-} für ein anorganisches Anion oder ein von X^- verschiedenes organisches Anion mit maximal 10 C-Atomen und n für 1, 2 oder 3 steht. Insbesondere steht n für 1 oder 2, besonders bevorzugt steht n für 1.

Die wasserlöslichen Salze $(K^+)_n Y^{n-}$ haben vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit von mehr als 50 Gramm, insbesondere mehr als 100 Gramm, besonders bevorzugt von mehr als 200 Gramm in 1000 Gramm Wasser (20°C, 1 bar). Soweit es sich bei $(K^+)_n Y^{n-}$ um ionische Flüssigkeiten handelt, sind sie im flüssigen Zustand vorzugsweise in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischbar.

Als anorganische Anionen kommen insbesondere Chlorid und Sulfat in Betracht.

Als organische Anionen seinen z.B. solche mit maximal als 8 C- Atome, insbesondere mit maximal 6 C-Atomen bzw. maximal 4 C-Atomen genannt.

Bei den organischen Anionen handelt es sich insbesondere um solche mit mindestens einer Carboxylatgruppe, mindestens einer Sulfonatgruppe oder mindestens einer Sulfatgruppe.

Insbesondere kann es sich um Anionen mit mindestens einer Carboxylatgruppe handeln (kurz Carboxylate).

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei Carboxylaten Y^{n-} um solche mit einer oder zwei Carboxylatgruppen.

Als Carboxylate Y^{n-} mit einer Carboxylatgruppe seien insbesondere Ameisensäure (C1-Carbonsäure), Essigsäure (C2-Carbonsäure), Propionsäure (C3-Carbonsäure), n-Buttersäure (C4-Carbonsäure) genannt.

Es kann sich bei den Carboxylaten Y^{n-} um aliphatische oder aromatische Carboxylate handeln, wobei unter den aromatischen Carboxylate solche verstanden werden, die aromatische Gruppen enthalten. In Betracht kommen insbesondere auch Carboxylate, welche weitere funktionelle Gruppen, z.B. Hodroxylgruppen, Ethergruppen oder Carbonylgruppen enthalten.

Genannt seinen z.B. Anionen der Glycolsäure, Furandicarbonsäure, Levulinsäure (4-Oxopentansäure) genannt.

Die Zusammensetzung kann verschiedene Salze $(K^+)_n Y^{n-}$ enthalten, insbesondere kann sie verschiedene Salze mit anorganischem Anion Y^{n-} und gleichzeitig verschiedene Salze mit organischem Anion Y^{n-} enthalten.

Der Gehalt aller Salze $(K^+)_n Y^{n-}$ wird in Summe im Allgemeinen nicht höher sein als 200 Gew.-Teile, insbesondere nicht höher sein als 100 Gew. Teile bzw. nicht höher sein als 50 Gew.-Teile $(K^+)_n Y^{n-}$ bezogen auf 100 Gew. teile K^+X^-; im Allgemeinen beträgt der Gehalt aller Salze $(K^+)_n Y^{n-}$ in Summe mindestens 1, insbesondere mindestens 5 Gew.- Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile K^+X^-.

Die wasserlöslichen Salze $(K^+)_n Y^{n-}$ sind Verunreinigungen und können auf unterschiedliche Art in die Zusammensetzung gelangt sein. Sie können durch vorhergehenden Verwendungen der ionischen Flüssigkeit K^+X^- eingebracht oder entstanden sein, letzteres z.B. als Abbauprodukt von Verbindungen sein, mit denen die ionische Flüssigkeit bei einer vorhergehenden Verwendung in Kontakt gekommen ist. Z.B. kann es sich um Abbauprodukte von Cellulose handeln, wenn die ionische Flüssigkeit vorher als Lösemittel für Cellulose verwendet wurde.

Die in a) verwendete Zusammensetzung kann weitere Bestandteile enthalten. Insbesondere kann die Zusammensetzung mit Lösemittel oder weitere Verunreinigungen enthalten, welche durch die vorhergehende Verwendung der ionischen Flüssigkeit eingebracht worden sind. Lösmittel, welche bei einer vorhergehenden Verwendung eingebracht worden sind, sind insbesondere mit der ionischen Flüssigkeit K^+X^- mischbare Lösemittel, z.B. Methanol, Ethanol oder Wasser. Bei der Verwendung von ionischer Flüssigkeit als Lösemittel für Cellulose dient Wasser als Fällungsmittel, um Cellulose in der gewünschten Form, z.B. als Faser, Film oder Perle (beads) auszufällen.

Insbesondere enthält die in a) verwendete Zusammensetzung daher Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die in a) verwendete Zusammensetzung zu mehr als 80 Gew. %, besonders bevorzugt zu mehr als 90 Gew. % aus den Salzen $K^+ X^-$ und gegebenenfalls einem damit mischbaren Lösemittel, insbesondere Wasser.

Dabei kann der Anteil von $K^+ X^-$ z.B. 10 bis 95 Gew. %, insbesondere 40 bis 90 Gew. %, oder in einer besonderen Ausführungsform 70 bis 90 Gew. % und der Anteil des Lösemittels (Wasser) entsprechend 5 bis 90 Gew. %, insbesondere 10 bis 60 Gew. % und in einer besonderen Ausführungsform 10 bis 30 Gew. % betragen, wobei die Gewichtsprozente auf die Gewichtssumme von $K^+ X^-$ und das Lösemittel (Wasser) bezogen sind.

Als weitere Verunreinigungen kommen z.B. solche in Betracht, welche sich in der ionischen Flüssigkeit $K^+ X^-$ oder dem Lösemittel lösen oder damit mischbar sind.

Genannt seien z.B. Hemicellulosen; diese werden können bei der Verwendung der ionischen Flüssigkeit als Lösemittel für Cellulose eingebracht werden.

In einer besonderen Ausführungsform enthalten die in a) verwendeten Zusammensetzungen daher auch Hemicellulosen, das sind in Wasser lösliche niedermolekulare Abbauprodukte oder Bestandteile der Cellulose, wie Hexosen, Pentosen und oligomere Hexosen oder Pentosen. Wasserlösliche oligomere Hexosen oder Pentosen haben üblicherweise ein Molekulargewicht kleiner 5000 g/mol.
Der Gehalt der Hemicellulosen in der Zusammensetzung kann z.B. 0,1 bis 5 Gew. Teile, insbesondere 0,5 bis 5 Gew. Teile Hemicellulose auf 100 Gew. teile der Gewichtssumme aus Salzen $K^+ X^-$ und Lösemittel betragen.

Zu Verfahrensschritt b)

Die gesamte Zusammensetzung wird über einen stark basischen Anionentauscher geführt. Ein stark basischer Anionentauscher bindet Anionen und setzt im Gegenzug OH^- frei. So werden

die Anionen X^- und Y^{n-} gebunden und OH^- freigesetzt. Statt der Salze K^+X^- und $(K^+)_n Y^n$ enthält die Zusammensetzung dann nach Durchlaufen des stark basischen Anionentauschers die entsprechenden Hydroxidsalze K^+OH^-.

Übliche stark basische Aniontauscher sind hinreichend bekannt und im Handel erhältlich.

Verfahrensschritt c)

Wenn der stark basische Anionentauscher vollständig mit Anionen beladen ist, muss er regeneriert werden, d.h. die aufgenommenen Anionen werden durch Waschen des Aniontauschers mit einer OH^- enthaltenden Lösung wieder entfernt und der Anionentauscher wird wieder in die Hydroxyd-form überführt. Dazu wird eine Base M^+OH^- verwendet, vorzugsweise als wässrige Lösung. M^+ steht dabei für ein beliebiges von K^+ verschiedenes Kation, vorzugsweise ein Metallkation; insbesondere steht M^+ für ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt steht M^+ für ein Natriumkation oder ein Kaliumkation. Entsprechend handelt es sich bei M^+OH^- besonders bevorzugt um Natrium- oder Kaliumhydroxid, insbesondere in Form von wässrigen Lösungen.

Die nach Durchlaufen des Anionentauschers erhaltene wässrige Lösung enthält in gelöster Form die Salze M^+X^- und $(M^+)_n Y^{n-}$.

Verfahrensschritt d)

In Verfahrensschritt d) wird der in c) erhaltenen wässrigen Lösung der Salze M^+X^- und $(M^+)_n Y^{n-}$ eine wasserlösliche Wasserstoffsäure $(H^+)_m Z^{m-}$ zugesetzt. m steht insbesondere für 1 oder 2.

Die wasserlösliche Wasserstoffsäure $(H^+)_m Z^{m-}$ hat vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit von mindestens 200 Gramm, insbesondere mindestens 400 Gramm in 1000 Gramm Wasser (20°C, 1 bar); insbesondere ist sie mit Wasser in beliebigen Verhältnissen mischbar.

Vorzugsweise ist der pKs- Wert der Wasserstoffsäure $(H^+)_m Z^{m-}$ kleiner als der pKs Wert der Wasserstoffsäure des Anions X^- (HX) d.h. die Säurestärke von $(H^+)_m Z^{m-}$ ist größer als die von HX.

Der pks - Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstanten, KS.
Der pks - Wert wird dazu bei 25 °C, 1 bar in Wasser oder Dimethylsulfoxid als Lösemittel gemessen. Es ist daher ausreichend, wenn die Säure entweder in Wasser oder in Dimethylsulfoxid den entsprechenden pKs- Wert hat. Vorzugsweise wird der pKs Wert in Wasser gemessen. Dimethylsulfoxid wird insbesondere dann verwendet, wenn das Anion in Wasser nicht ausreichend löslich ist. Zu beiden Lösemitteln finden sich Literaturangaben in Standardwerken.

Insbesondere ist der pKs Wert der Säure HX um mindestens 0,1, besonders bevorzugt um mindestens 0,5, ganz besonders bevorzugt um mindestens 1 und in einer besonderen Ausführungsform um mindestens 2 größer als der pKs Wert von $(H^+)_m Z^{m-}$.

Die Wasserstoffsäuren HX haben vorzugsweise einen pKs Wert größer 2, vorzugsweise größer 3 besonders bevorzugt größer 4. Oktansäure hat z.B. einen pKs Wert von 4,8.

Geeignete Wasserstoffsäure $(H^+)_m Z^{m-}$ ist z.B. die Schwefelsäure mit einem pKs Wert von -3 ; für das erfindungsgemäße Verfahren sind jedoch auch Säuren geeignet, deren pKs Wert nur wenig geringer ist als der pKs Wert von HX; so kann z.B. im Falle von Oktansäure als HX als geeignete Säure $(H^+)_m Z^{m-}$ Essigsäure verwendet werden.

Das Anion Z^{m-} der Wasserstoffsäure $(H^+)_m Z^{m-}$ kann mit dem Anion Y^{n-} des wasserlöslichen Salzes $(K^+)_n Y^{n-}$ identisch sein.

Vorzugsweise ist $(H^+)_m Z^{m-}$ ausgewählt aus HCl, HBr, HBF_4, H_3C-COOH, HCOOH, H_3C-O-SO_3H, H_3C-SO_3H, F_3C-O-SO_3H, CH_3-CH_2-COOH, H_2SO_3, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ oder H_3PO_4

$(H^+)_m Z^{m-}$ kann in reiner Form oder vorzugsweise in Form von Lösungen, besonders bevorzugt als wässrige Lösung zugesetzt werden. Insbesondere kann Wasser auch separat zugesetzt werden, z.B. auch in Form von Eis, um gleichzeitig Wärme abzuführen, bzw. aufzunehmen.

$(H^+)_m Z^{m-}$ wird vorzugsweise in solchen Mengen zugesetzt, dass die gesamte Menge an X^- vollständig zu HX umgesetzt wird.

Bei der Zugabe kann sowohl die Zusammensetzung als auch das zugesetzte $(H^+)_m Z^{m-}$ bei erhöhter Temperatur vorliegen. Im Allgemeinen ist eine Temperaturerhöhung aber nicht erforderlich und die Zugabe kann bei Raumtemperatur erfolgen.

Durch Zusatz von $(H^+)_m Z^{m-}$ werden die Anionen X^- der Salze M^+X^- in die Säuren HX überführt. Die Säuren HX haben nur eine geringe Wasserlöslichkeit, wie bereits oben beschrieben ist; die Säuren HX bilden daher eine organische Phase aus.

Das Kation M^+ liegt dann entsprechend als wasserlösliches Salz $(M^+)_m Z^{m-}$ vor. Auch die wasserlöslichen Salze $(M^+)_n Y^{n-}$ können dabei vollständig oder auch nur zum Teil in die wasserlöslichen Säuren $(H^+)_n Y^{n-}$ überführt werden. Es wird daher eine wässrige Phase erhalten, welche die wasserlösliche Salze $(M^+)_m Z^{m-}$ und $(M^+)_n Y^{n-}$ oder Säuren $(H^+)_n Y^{n-}$ enthält.

Durch Zugabe von $(H^+)_m Z^{m-}$ entstehen daher zwei Phasen:

Eine organische Phase, welche HX enthält oder daraus besteht und die vorstehende wässrige Phase.

Verfahrensschritt e)

In Verfahrensschritt e) wird die organische Phase abgetrennt.

Die in d) erhaltene wässrige und organische Phase können leicht getrennt werden, z.B. durch Abdekantieren einer Phase. Gegebenenfalls kann noch ein Extraktionsmittel, z.B. ein organisches Lösemittel zugesetzt werden, welches mit HX mischbar ist. Auf diese Weise können gegebenenfalls Restmengen von HX aus der wässrigen Phase extrahiert werden. Auch wird die Abtrennung erleichtert, weil das Volumen der organischen Phase vergrößert wird.

Das Extraktionsmittel kann auch, wenn gewünscht, bereits in Verfahrensschritt d) gleichzeitig mit der Säure $(H^+)_m Z^{m-}$ und gegebenenfalls Wasser zugesetzt werden.

Als geeignete Extraktionsmittel können z.B. Hexan, tert-Butylmethylether, Essigsäurethylester, Alkohole mit mehr als 5 C-Atomen, wie Heptanol, 2-Ethylhexanol, Toluol, Dichlormethan, Trichlorethan, Benzol, Chlorbenzol, Benzin, Pentanon, Isoamylalkohol, Dichlorethan, Diethylether, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Benzylalkohol, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat oder, Diethylcarbonat verwendet werden.

Im abschließenden Verfahrensschritt f) wird die in e) abgetrennte organische Phase (enthaltend HX) und das in b) erhaltene wässrige Gemisch (enthaltend K^+ OH^-), gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem HX, zu K^+X^- und H_2O umgesetzt. Im Allgemeinen tritt die Umsetzung von K^+OH^- mit HX zu $K^+X^- + H_2O$ bei Raumtemperatur sofort ein; eine Temperaturerhöhung ist nicht notwendig.

Ein Zusatz von weiterem HX in Verfahrensschritt f) kommt insbesondere in Betracht weil das Kation K^+ vorher mit Anionen X^- und Y^{n-} vorlag; da Y^{n-} aber entfernt wurde, wird ggf. weiteres HX für eine vollständige Umsetzung aller K^+ benötigt.

Wenn in den vorhergehenden Verfahrensschritten kein organisches Extraktionsmittel verwendet wurde, wird nur noch eine wässrige Phase erhalten. Bei vorheriger Mitverwendung eines Extraktionsmittels wird naturgemäß weiterhin eine organische Phase erhalten, welche aber im Wesentlichen nur noch aus dem Extraktionsmittel besteht. Die wässrige Phase kann dann wiederum leicht abgetrennt werden (siehe oben).

Gegebenenfalls können vor oder nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weitere Maßnahmen zur Reinigung von K^+X^- vorgenommen werden.

Die Zusammensetzungen unter a) können z.B. auch unerwünschte Kationen enthalten, welche durch eine vorhergehende Verwendung der ionischen Flüssigkeit K^+X^- eingebracht worden sind. Es kann sich dabei z.B. um Metallkationen, wie Natrium- oder Kaliumionen, oder um chemisch

modifizierte Kationen K^+ handeln. Im Falle von Imidazoliumkationen K^+ kann es z.B. bei verschiedenen Verwendungen zu Additions- oder Substitutionsreaktionen an das C-Atom zwischen den beiden Stickstoffatomen (R2 Position in Formel I) kommen. Im Falle der Verwendung von Imidazoliumverbindungen als Lösemittel für Cellulose können sich Abbauprodukte wie Formaldehyd an das R2-Kohlenstoffatom addieren (R2 in Formel I ist dann ein Methylol-rest).

Derartige unerwünschte Kationen können z.B. durch die in WO 2009/027250 beschriebene Molekulardestillation ionischer Flüssigkeiten abgetrennt werden, vorzugsweise im Anschluss an das hier beschriebene Verfahren.

Die Zusammensetzungen unter a) können z.B. auch unerwünschte Säuren enthalten, welche ebenfalls durch eine vorhergehende Verwendung der ionischen Flüssigkeit K^+X^- eingebracht wurden oder entstanden sind.

Derartige Säuren können z.B. vor Durchführung des hier beschriebenen Verfahrens abgetrennt werden. Bei den Säuren kann es sich insbesondere auch um Säuren HX handeln, welche durch die vorhergehende Verwendung der ionischen Flüssigkeit aus dem Anion X^- entstanden sind. Ein Verfahren zur Abtrennung derartiger Säuren ist in der Patentanmeldung EP Aktenzeichen 11158189.8 (PF 71814) beschrieben. Demnach können derartige Säuren, insbesondere auch HX, durch einen schwach basischen Anionentauscher entfernt werden. Schwach basische Ionenaustauscher sind solche, welche als Ionen-Austausch-Polymer ein Polymer mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen enthalten und so Säuren binden können. Dabei lagert sich das Säureproton an die Aminogruppe an (Quaternisierung) und das Säureanion ist als Gegenanion gebunden.

Vorab abgetrennte Säuren HX können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wiederverwendet werden. Dazu muss das im schwach basischen Ionentauscher gebundene HX wieder gewonnen werden. Vorteilhafterweise wird der mit HX beladene, schwach basische Anionentauscher zunächst mit einer Base, z.B. NaOH, gespült; dadurch entsteht zunächst das entsprechende Salz der Base, z.B. NaX. Das Salz (NaX) kann durch Zugabe einer Säure und gegebenenfalls von organischem Lösemittel leicht in HX überführt werden. HX, gegebenenfalls auch zusammen mit organischem Lösemittel, kann dann in Verfahrensschritt f) als weiteres HX zugesetzt werden (siehe oben).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein einfaches und sehr effektives Verfahren zur Reinigung von Salzen K^+X^-, wobei K^+X^- insbesondere ionischen Flüssigkeiten sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Salzen K^+X^-, wobei K^+ für ein beliebiges Kation und X^- für ein organisches Anion mit mindestens 6 C-Atomen steht, dadurch gekennzeichnet, dass

   a) die Salze K^+X^- in Zusammensetzungen vorliegen, die als Verunreinigungen wasserlösliche Salze $(K^+)_n Y^{n-}$ enthalten, wobei K^+ für das obige Kation, Y^{n-} für ein anorganisches Anion oder ein von X^- verschiedenes organisches Anion mit maximal 10 C-Atomen und n für 1, 2 oder 3 steht,

   b) die Zusammensetzung über einen stark basischen Anionentauscher geführt wird, welcher die Anionen X^- und Y^{n-} bindet und OH^- frei setzt, so dass ein wässriges Gemisch, enthaltend K^+ OH^- erhalten wird,

   c) der stark basische Anionentauscher regeneriert wird, dass heißt die gebundenen Anionen X^- und Y^{n-} durch Spülen des stark basischen Anionentauschers mit einer Base M^+OH^- unter Bildung einer wässrigen Lösung, enthaltend M^+X^- und $(M^+)_nY^{n-}$, frei gesetzt werden, wobei M^+ für ein beliebiges von K^+ verschiedenes Kation steht

   d) die Anionen X^- der Salze M^+X^- durch Zusatz einer wasserlöslichen Wasserstoffsäure $(H^+)_m Z^{m-}$, wobei m für 1, 2 oder 3 steht, in die Säuren HX und überführt werden, wobei sich zwei Phasen ausbilden, eine organische Phase, welche HX enthält, und eine wässrige Phase, welche die wasserlösliche Salze $(M^+)_m Z^{m-}$ und $(M^+)_n Y^{n-}$ oder Säuren $(H^+)_n Y^{n-}$ enthält,

   e) die organische Phase abgetrennt wird und

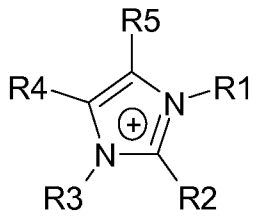
   f) die organische Phase (enthaltend HX) und das in b) erhaltene wässrige Gemisch (enthaltend KOH), gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem HX, zu K^+X^- und H_2O umgesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz K^+X^- einen Schmelzpunkt kleiner 100°C (1 bar, Normaldruck) hat.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz K^+X^- bei 21°C, 1 bar (Normalbedingungen) flüssig ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei K^+ um ein organisches Kation mit einem heterocyclischen Ringsystem und mindestens einem Stickstoffatom als Bestandteil des Ringsystems handelt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei K^+ um ein Imidazolium-Kation der nachstehenden Formel I handelt,



worin

R1 für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen steht und
R2, R3, R4 und R5 für ein H-Atom oder einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass X^- für ein organisches Anion mit einer Carboxylatgruppe steht.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei X^- um ein C6- bis C20- Alkanoat handelt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen zu mehr als 80 Gew. % aus den Salzen K^+ X^- und gegebenenfalls einem damit mischbaren Lösemittel besteht.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mit K^+ X^- mischbarem Lösemittel um Wasser handelt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen 0,1 bis 5 Gew. teile Hemicellulose auf 100 Gew. teile der Gewichtssumme aus Salzen K^+ X^- und Lösemittel enthalten.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Y^{n-} um ein organisches Anion mit einer oder zwei Carboxylatgruppen oder ein anorganisches Anion, ausgewählt aus Chlorid oder Sulfat handelt.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass $(H^+)_m$ Z^{m-} ausgewählt ist aus HCl, HBr, HBF_4, H_3C-COOH, HCOOH, H_3C-O-SO_3H, H_3C-SO_3H, F_3C-O-SO_3H, CH_3-CH_2-COOH, H_2SO_3, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ oder H_3PO_4.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Abtrennung der organischen Phase in Schritt e) zusätzlich ein Extraktionsmittel zugesetzt wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Extraktionsmittel ausgewählt ist aus Hexan, tert-Butylmethylether, Essigsäurethylester, Alkohole mit mehr als 5 C-Atomen, wie Heptanol, 2-Ethylhexanol, Toluol, Dichlormethan, Trichlorethan, Benzol, Chlorbenzol, Benzin, Pentanon, Isoamylalkohol, Dichlorethan, Diethylether, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Benzylalkohol, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat verwendet wird.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Zusammensetzungen unter a) bereits Säuren HX als Verunreinigungen enthalten,
- HX vorab durch schwach basischen Ionentauscher abgetrennt wird und
- das vorab abgetrennte HX in Verfahrensschritt f) zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/067687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D233/10 B01D15/36
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D B01D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 470 846 A1 (BASF AG [DE]) 27 October 2004 (2004-10-27) examples 1,2 claim 2 -----	1-15
A	BRENNECKE J F ET AL: "SEPARATION OF SPECIES FROM IONIC LIQUIDS", WATER-SOLUBLE POLYMERS: SYNTHESIS, SOLUTION PROPERTIES AND APPLICATIONS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, no. 812, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 82-96, XP008031714, ISBN: 978-0-541-23408-9 page 85 - page 89 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 October 2012	12/10/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Cortés, José

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/067687

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1470846 A1	27-10-2004	CN 1531988 A	29-09-2004
		DE 10313207 A1	07-10-2004
		EP 1470846 A1	27-10-2004
		US 2004188350 A1	30-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/067687

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D233/10 B01D15/36
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D B01D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 470 846 A1 (BASF AG [DE]) 27. Oktober 2004 (2004-10-27) Beispiele 1,2 Anspruch 2 -----	1-15
A	BRENNECKE J F ET AL: "SEPARATION OF SPECIES FROM IONIC LIQUIDS", WATER-SOLUBLE POLYMERS: SYNTHESIS, SOLUTION PROPERTIES AND APPLICATIONS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Nr. 812, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seiten 82-96, XP008031714, ISBN: 978-0-541-23408-9 Seite 85 - Seite 89 -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Oktober 2012	12/10/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Cortés, José

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/067687

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1470846 A1	27-10-2004	CN 1531988 A	29-09-2004
		DE 10313207 A1	07-10-2004
		EP 1470846 A1	27-10-2004
		US 2004188350 A1	30-09-2004