

(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
20. September 2012 (20.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/123336 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07D 233/58 (2006.01) C07D 233/60 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/054043
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
8. März 2012 (08.03.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11158260.7 15. März 2011 (15.03.2011) 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):** KLEIN, Michael [DE/DE]; Höhenstr. 10, 66879 Reichenbach-Steegen (DE). SIEMER, Michael [DE/DE]; D3, 2, 68159 Mannheim (DE). FÜRST, Diana [DE/DE]; Am Wegweiser 3, 67071 Ludwigshafen (DE). FORSTER, Günter [DE/DE]; Bürgermeister-Grünzweig-Str. 42, 67063 Ludwigshafen (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, 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, 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, MD, 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)



WO 2012/123336 A1

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING IONIC LIQUIDS BY ANION EXCHANGE

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN DURCH ANIONENAUSTAUSCH

(57) **Abstract:** Process for preparing salts $K^+ X^-$, where K^+ is an organic cation and X^- is an anion, by anion exchange, characterized in that a salt $K^+ Y^-$, where K^+ is as defined above and Y^- is an organic anion having a carboxylate, sulphonate or sulphate group, is used as starting material and $K^+ Y^-$ is reacted with a protic acid HX whose pKa is lower than the pKa of the protic acid HY and, after the reaction the salt $K^+ X^-$ obtained and the protic acid HY obtained are present in separate liquid phases.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Salzen $K^+ X^-$, wobei K^+ ein organisches Kation und X^- ein Anion bezeichnet, durch Anionenaustausch, dadurch gekennzeichnet, dass von einem Salz $K^+ Y^-$ ausgegangen wird, wobei K^+ die obige Bedeutung hat und Y^- für ein organisches Anion mit einer Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe steht und - $K^+ Y^-$ mit einer Wasserstoffsäure HX umgesetzt wird, deren pKs - Wert kleiner ist als der pKs Wert der Wasserstoffsäure HY, und - nach der Umsetzung das erhaltene Salz $K^+ X^-$ und die erhaltene Wasserstoffsäure HY in getrennten flüssigen Phasen vorliegen.

Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten durch Anionenaustausch

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Anmeldung schließt durch Verweis die am 15. März 2011 einreichte vorläufige US-Anmeldung 61/452660 ein.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzen $K^+ X^-$, wobei K^+ ein organisches Kation und X^- ein Anion bezeichnet, durch Anionenaustausch, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 10
- von einem Salz $K^+ Y^-$ ausgegangen wird, wobei K^+ die obige Bedeutung hat und Y^- für ein organisches Anion mit einer Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe steht und
 - 15 - $K^+ Y^-$ mit einer Wasserstoffsäure HX umgesetzt wird, deren pK_s - Wert kleiner ist als der pK_s Wert der Wasserstoffsäure HY , und
 - nach der Umsetzung das erhaltene Salz $K^+ X^-$ und die erhaltene Wasserstoffsäure HY in getrennten flüssigen Phasen vorliegen.

20

Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um Salze mit einem Schmelzpunkt kleiner 100°C , insbesondere handelt es sich um Salze, welche bei Raumtemperatur flüssig sind.

25

Im Allgemeinen haben die ionischen Flüssigkeiten ein organisches Kation, genannt sei z.B. ein Imidazolium- Kation. Dieses organische Kation trägt wesentlich dazu bei, dass das Salz einen geringen Schmelzpunkt hat und bildet im Allgemeinen mit unterschiedlichsten Anionen eine ionische Flüssigkeit. Die Anionen haben naturgemäß starken Einfluss auf die anwendungstechnischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten, so dass für unterschiedliche technische Anwendungen entsprechend unterschiedliche Anionen geeignet oder bevorzugt sind.

30

Bei Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten wird daher zunächst das organische Kation hergestellt, welches als Salz mit einem durch das Herstellverfahren bedingten Anions anfällt. Ausgehend von diesem Salz können unterschiedliche ionische Flüssigkeiten jeweils durch Anionenaustausch erhalten werden.

35

Ein derartiges Verfahren ist z.B. aus WO 2005/021484 bekannt. Danach ist zunächst die Herstellung eines Imidazols notwendig. Dieses Imidazol wird mit einem Dialkylcarbonat alkyliert, wodurch ein Salz aus Imidazolium - Kation und Carbonat-Anion erhalten wird. Bei Austausch des Carbonat-Anions gegen ein anderes gewünschtes Anion durch Zugabe einer Wasserstoffsäure zerfällt das Carbonat - Anion unter Bildung von CO_2 und Alkanol. Um ein Imidazoliumsalz mit einem gewünschten Anion herzustellen, sind daher drei Stufen notwendig (Herstellung Imidazol - Herstellung Imidazolium - Carbonat - Anionenaustausch).

40

In WO 91/14678 wird ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen aus einer α -Dicarbonylverbindung, einem Aldehyd, einem Amin und einer Säure beschrieben. Eine verbesserte Ausgestaltung dieses Verfahrens ist aus WO 2009/074535 bekannt. Bei diesen Verfahren wird direkt ein Salz mit Imidazolium-Kation in einer Stufe erhalten. Es besteht je
5 nach gewünschtem Anion weiterhin die Notwendigkeit eines Anionenaustausches, so dass das Verfahren dann insgesamt zweistufig ist. Bei einem Anionentausch können Salze z.B. in einen geeigneten, Hydroxydgruppen enthaltenden Anionentauscher gegeben werden. Dadurch wird der Anionentauscher mit den bisherigen Anionen beladen und die Salze enthalten nunmehr Hydroxydgruppen als Anionen. Durch Zusatz einer Wasserstoffsäure entsteht dann daraus
10 Wasser und das Salz mit dem Anion der zugesetzten Wasserstoffsäure.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war ein möglichst einfaches und effektives Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten, z.B. von Imidazoliumsalzen. Insbesondere sollen durch ein derartiges Verfahren ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Anionen leicht zu-
15 gänglich sein.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das Verfahren geht aus von einem Salz $K^+ Y^-$, wobei K^+ für ein organisches Kation und Y^- für ein
20 organisches Anion mit einer Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe steht.

Zum Kation K^+

25 Geeignete organische Kationen 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 Sul-
30 fonium-gruppe (Sulfonium-Kationen) oder einer Phosphonium-Gruppe (Phosphonium-Kationen).

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

35 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. Ver-
40 bindungen mit vierbindigem Stickstoff (quaternäre Ammoniumverbindungen) oder

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

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

verstanden werden.

5

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.

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

15 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.

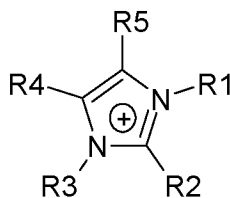
20 Ganz besonders bevorzugte sind Kationen, die ein heterocyclisches Ringsystem mit ein oder zwei Stickstoffatomen als Bestandteil des Ringsystems enthalten.

25 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.

35 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.

40 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 handelt,



worin

R1 für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen steht und

5 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 einer besonderen Ausführungsform sind R1 und R3 identisch und stehen insbesondere für identische C1- bis C10- bzw. C1- bis C4- Alkylgruppen.

10

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.

15

20

Zum Anion Y⁻

Das Ausgangssalz K⁺ Y⁻ enthält das organische Anion Y⁻.

25

Y⁻ steht für ein organisches Anion mit einer Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe.

Vorzugsweise enthält das Anion Y⁻ insgesamt mindestens 2, insbesondere mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 6 C-Atome. Im Allgemeinen enthält Y⁻ nicht mehr als 30, insbesondere nicht mehr als 20 C-Atome. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält Y⁻ außer den Sauerstoffatomen und Schwefelatomen in der Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe keine weiteren Heteroatome. Insbesondere besteht das Anion Y⁻ 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.

30

35

Geeignete Anionen mit einer Sulfatgruppe sind insbesondere Anionen der Formel

R_a-O-SO₃⁻, wobei R_a für eine C2- bis C20 Alkylgruppe, bevorzugt für eine C4 bis C20- Alkylgruppe, besonders bevorzugt für eine C6- bis C20-Alkylgruppe steht.

Geeignete Anionen mit einer Sulfonatgruppe sind insbesondere Anionen der Formel

5 $R_b\text{-SO}_3^-$, wobei R_b für eine C2- bis C20 Alkylgruppe, bevorzugt für eine C4 bis C20- Alkylgruppe, besonders bevorzugt für eine C6 bis C20-Alkylgruppe steht.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Anion Y^- um ein Anion mit einer Carboxylatgruppe.

10 Als derartige Carboxylate seien insbesondere organische Verbindungen mit 1 bis 20 C-Atomen genannt, die eine Carboxylatgruppe enthalten.

15 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 oder allenfalls noch ein oder zwei Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen oder Ethergruppen enthalten. Als letztere genannt seien z.B. Hydroxycarboxylate oder Ketocarboxylate.

20 Als Carboxylate mit derartigen weiteren Heteroatomen seien z.B. die Carboxylate der Glycolsäure, Furandicarbonsäure, Levulinsäure (4-Oxopentansäure) genannt.

25 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 Phenylelessigsäure. Geeignete Carboxylate der Alkancarbonsäuren, Alkencarbonsäuren und Alkadiencarbonsäuren sind auch als Fettsäure-Carboxylate bekannt.

30 Ganz besonders bevorzugt sind C1- bis C20- Alkanoate (Carboxylate der Alkancarbonsäuren, insbesondere C1- bis C16- Alkanoate. Genannt seien insbesondere die Carboxylate der Ameisensäure (C1-Carbonsäure), Essigsäure (C2-Carbonsäure), Propionsäure (C3-Carbonsäure), n-Buttersäure (C4-Carbonsäure), n-Valeriansäure (C5-Carbonsäure), n-Caprinsäure (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 C6 bis C14 Alkanoate und in einer besonderen Ausführungsform C8 bis C12 Alkanoate.

40 Als Ausgangssalze $K^+ Y^-$ seien exemplarisch genannt:

1-Ethyl-3-methyl-imidazolium octanoat,

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

5 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium ethylhexanoat,
1-Methyl-3-methyl-imidazolium ethylhexanoat,
1-Ethyl-3-ethyl-imidazolium ethylhexanoat,

10 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium isononanoat,
1-Methyl-3-methyl-imidazolium isononanoat,
1-Ethyl-3-ethyl-imidazolium isononanoat,

Besonders bevorzugt sind Imidazoliumsalze mit einem Imidazoliumkation, in dem R1 und R3 identisch sind (siehe oben) und einem C6- bis C20-Alkanoat (bzw. C6 bis C14 oder C8 - C12 Alkanoat) als Anion.

15

Zur Säure HX

20 Das Ausgangssalz $K^+ Y^-$ wird mit einer Wasserstoffsäure HX umgesetzt wird, deren pKs - Wert kleiner ist als der pKs Wert der Wasserstoffsäure HY. HY ist dabei die zu den obigen Anionen Y^- gehörende Wasserstoffsäure.

Geeignete Säuren HX können z.B. ausgewählt werden aus den Säuren:

25 HCl, HBr, HF_4 , $H_3C-COOH$, $HCOOH$, $H_3C-O-SO_3H$, H_3C-SO_3H , $F_3C-O-SO_3H$, HPF_6 , CH_3-CH_2-COOH , $HSCN$, H_2SO_3 , HNO_3 , $HClO_4$.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Wasserlöslichkeit von HX größer als die Wasserlöslichkeit von HY.

30 Die Umsetzung kann z.B. bei Raumtemperatur oder auch erhöhter Temperatur (z.B. bei ionischen Flüssigkeiten mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt eine Umsetzung bei Normalbedingungen, insbesondere bei 15 bis 30°C und Normaldruck.

35 Die Säure HX wird zum Ausgangssalz $K^+ Y^-$ gegeben. Sowohl HX als auch Ausgangssalz $K^+ Y^-$ können im Überschuss eingesetzt werden. Das Molverhältnis von HX zu Ausgangssalz $K^+ Y^-$ kann z.B. 0,1 bis 1 bis 1 zu 0,1 betragen. Da die Umsetzung equimolar ist, ist ein Molverhältnis von 0,8 zu 1 bis 1 zu 0,8 bevorzugt, um einen zu großen Überschuss einer nicht umgesetzten Verbindung zu vermeiden.

40

Bei der Durchführung können Lösemittel mitverwendet werden.

Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Lösemittels, in dem das gebildete Salz $K^+ X^-$ löslich ist. Insbesondere handelt es sich dabei um Wasser oder ein mit Wasser zumindest zum Teil homogen mischbares, hydrophiles organisches Lösemittel oder deren Gemische (nachfolgend zusammenfassend wässriges Lösemittel genannt).

5

Als derartige hydrophile Lösemittel seien z.B. aliphatische Alkohole oder Ether mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol, Methylethylether oder Tetrahydrofuran genannt. Geeignete hydrophile Lösemittel haben eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 50 Gramm(g), vorzugsweise von mindestens 100 g, insbesondere von mindestens 200 g in ein

10

Liter Wasser (bei 21°C, 1 bar). In einer bevorzugten Ausführungsform ist das hydrophile Lösemittel mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (21°C, 1 bar).

Als wässriges Lösemittel bevorzugt ist Wasser.

15

Bei der Umsetzung kann zusätzlich auch ein hydrophobes organisches Lösemittel mitverwendet werden, in dem das gebildete HY löslich ist. Dabei handelt es sich insbesondere um organische, mit Wasser nicht oder wenig mischbare Lösemittel. Derartige geeignete hydrophobe Lösemittel haben eine Löslichkeit in Wasser von weniger als 200 g, insbesondere weniger als 100 g, besonders bevorzugt weniger als 50 g pro Liter Wasser (21°C, 1 bar). Erwähnt seien z.B. Methyl-tertiärbutylether (MTBE) und insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie Alkane, z.B. Heptan, Gemische von Kohlenwasserstoffen, z.B. Benzine.

20

Das wässrige und hydrophobe Lösemittel sind nicht oder nur wenig mischbar. Sie bilden zwei getrennte flüssige Phasen aus.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines wässrigen Lösemittels. Nach der Umsetzung fallen dann zwei flüssige Phasen an: die Lösung von $K^+ X^-$ in dem wässrigen Lösemittel und als davon getrennte organische Phase die Säure HY .

30

In einer ebenso bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in Gegenwart sowohl eines wässrigen und als auch eines hydrophoben Lösemittels. Nach der Umsetzung fallen dann wiederum zwei separate flüssige Phasen an: die Lösung von $K^+ X^-$ in dem wässrigen Lösemittel und als davon getrennte organische Phase die Lösung von HY in dem hydrophoben Lösemittel.

35

Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem ein Ausgangssalz $K^+ Y^-$ mit den oben als bevorzugt genannten Kationen K^+ und/oder den oben bevorzugt genannten Anionen Y^- , besonders bevorzugt ein Imidazolium- C6- bis C20-alkanoat mit einer Säure HX umgesetzt wird, wobei es sich bei HX um die oben aufgeführten Säuren handelt.

40

Gesamtverfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich, wie vorstehend ausgeführt, zur Herstellung von Imidazoliumsalzen mit unterschiedlichem Anion.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sich insbesondere als weiterer Verfahrensschritt an die Herstellung von Imidazoliumsalzen anschließen.

10

Die Herstellung von Imidazoliumsalzen kann in einem Verfahrensschritt durchgeführt werden, wie aus WO 91/14678 und WO 2009/074535 bekannt ist.

15

Salze $K^+ X^-$, wobei K^+ ein Imidazolium-Kation der Formel I, worin R_1 und R_3 unanhängig voneinander für einen organischen Rest stehen (R_3 also nicht H bedeutet), bezeichnet und X^- ein Anion bezeichnet, können daher durch ein Verfahren hergestellt werden, welches dadurch gekennzeichnet, dass

20

- a) zunächst ein Imidazoliumsalz $K^+ Y^-$ durch Umsetzung einer α -Dicarbonylverbindung, eines Aldehyd, eines Amins und der Wasserstoffsäure HY hergestellt wird und
 - b) das so erhaltene Imidazoliumsalz $K^+ Y^-$ mit einer Wasserstoffsäure HX umgesetzt wird, deren pK_s - Wert kleiner ist als der pK_s Wert der Wasserstoffsäure HY, und
- nach der Umsetzung das erhaltene Salz $K^+ X^-$ und die erhaltene Wasserstoffsäure HY in getrennten flüssigen Phasen vorliegen.

25

Die Variablen $K^+ Y^-$, $K^+ X^-$, HX und HY haben dabei die obigen Bedeutungen und bevorzugten Bedeutungen.

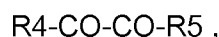
30

Besonders gut können nach diesem Verfahren in Stufe a) Imidazoliumcarboxylate $K^+ Y^-$ hergestellt werden, in denen Y^- für Anionen mit einer Carboxylatgruppe steht. Für bevorzugte Anionen mit einer Carboxylatgruppe gelten die obigen Ausführungen.

35

In Stufe a) werden die Ausgangsverbindungen entsprechend den gewünschten Resten R_1 bis R_5 in Formel I gewählt.

Bei der α -Dicarbonylverbindung handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung der Formel II



40

wobei R_4 und R_5 die oben genannte Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt handelt es sich um Glyoxal.

- Bei dem Aldehyd handelt es sich insbesondere um einen Aldehyd der Formel R₂-CHO, wobei R₂ die oben genannte Bedeutung hat. Besonders bevorzugt ist Formaldehyd; der Formaldehyd kann auch in Form von Formaldehyd freisetzenden Verbindungen wie Paraformaldehyd oder Trioxan eingesetzt werden.
- Bei den Aminen handelt es sich insbesondere um primäre Amine des Typs R-NH₂. Der Rest R entspricht den Resten R₁ und R₃ der erhaltenen Imidazoliumsalze. Wenn ein definiertes primäres Amin eingesetzt wird, erhält man ein Imidazoliumsalz, in dem die Reste R₁ und R₃ identisch sind. Verwendet man ein Gemisch von Aminen (z.B. Gemisch aus R'-NH₂ und R''-NH₂) so erhält man ein Gemisch von Imidazoliumsalzen (Gemisch von Salzen mit R₁ und R₃ = R', R₁ und R₃ = R'' und Salzen mit R₁ = R' und R₃ = R'').
- Bei der Wasserstoffsäure handelt es sich um die Wasserstoffsäure des Anions Y⁻, vorzugsweise um eine Alkancarbonsäure, insbesondere um eine C₆- bis 20- Alkancarbonsäure, z.B. eine C₆ bis C₁₄- Alkancarbonsäure.
- Zur Durchführung des Verfahrens
- Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen kann in einem geeigneten Lösemittel, vorzugsweise in Wasser, einem mit Wasser mischbaren Lösemittel oder deren Gemische erfolgen.
- Als mit Wasser mischbare Lösemittel seien insbesondere protische Lösemittel, vorzugsweise aliphatische Alkohole oder Ether mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol, Methyläthylether, Tetrahydrofuran genannt. Geeignete protische Lösemittel sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (bei 1 bar, 21°C).
- Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Wasser oder Gemischen von Wasser mit den vorstehenden protischen Lösemitteln. Besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Wasser.
- Die Umsetzung der Ausgangskomponenten kann bei Normaldruck und z.B. bei Temperaturen von 5 bis 100°C, insbesondere 5 bis 50°C, besonders bevorzugt 10 bis 40°C erfolgen.
- Aus der erhaltenen Produktmischung können die Imidazoliumsalze K⁺ Y⁻ abgetrennt werden. Wenn es sich bei dem Anion Y⁻ um eine Verbindung mit einer Carboxylatgruppe handelt, kann dies sehr einfach durch eine Molekulardestillation, wie sie in WO 2009/027250 für Imidazoliumcarboxylate beschrieben ist, erfolgen.
- Daran schließt sich dann in Verfahrensschritt b) der gewünschte Anionenaustausch an. Dieser kann durchgeführt werden wie oben beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein einfaches Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten, insbesondere Imidazoliumsalzen mit unterschiedlichem Anion. Insbesondere können Imidazoliumsalze K^+X^- in nur zwei Stufen durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen (α -Dicarbonylverbindung, Aldehyd, Amin, HY) zu $K^+ Y^-$ und einen anschließenden Anionentausch mit einer Säure HX hergestellt werden.

5

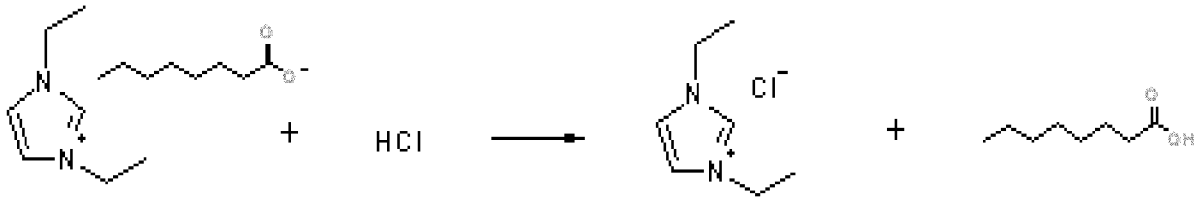
Beispiele

10

Beispiel 1

Herstellung von 1-Ethyl-3-Ethyl-Imidazolium - Chlorid (1,3-EEIM-Chlorid)

Reaktionsgleichung:



15

Molgewichte

1,3-EEIM-Octanoat: 268,39g/mol

20

HCl: 36,45g/mol

1,3-EEIM-Chlorid: 160,61g/mol

Octansäure: 144,24g/mol

Rührgeschwindigkeiten: 250 U/min

25

Apparatur: 5l Scheidetrichter, Halbmondrührer

Ansatz:

				Substanz	
2784	g	10,37	mol	1,3-Diethyl-imidazolium-octanoat	
1000	g	55,52	mol	Wasser	
1058	g	10,74	mol	Salzsäure 37%ig	1,04eq bez. auf EEIM-Octanoat

30

Durchführung:

- 5 1,3-EEIM-Octanoat und Wasser wurden im Scheidetrichter vorgelegt. Unter Rühren wurde die Salzsäure hinzugegeben. Es entstand ein weißer Nebel und das Gemisch wurde heiß. Es wurde noch 10 min weitergerührt, bis sich die zwei entstandenen Phasen sauber getrennt hatten.

Die obere Phase war die organische Phase, sie bestand aus Octansäure.

- 10 Die unter Phase war die wässrige Phase, sie bestand aus der wässrigen Lösung des entstandenen Imidazoliumchlorids.

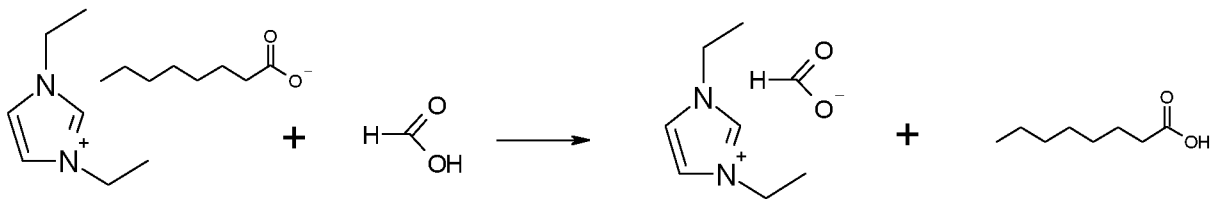
Die untere Phase enthielt nur noch 0,55 Gew. % Octanoat (gaschromatographisch bestimmt).

15

Beispiel 2

Herstellung von 1,3-EEIM-Formiat

Reaktionsgleichung:



Molgewichte

- 25 1,3-EEIM-Octanoat: 268,39 g/mol
 Ameisensäure: 46,03 g/mol
 1,3-EEIM-Formiat: 170,18g/mol
 Octansäure: 144,24g/mol

- 30 Apparatur: 5l Scheidetrichter

Ansatz:

		Substanz
936,7 g	3,49 mol	1,3-Diethyl-imidazolium-octanoat
1700 g		Wasser
1000 ml		MTBE
161,0 g	3,50 mol	Entspr. 189,4 g Ameisensäure 85%ig

Durchführung:

5 Methyltertiärbutylether (MTBE), Wasser, EEIM-Octanoat und Ameisensäure wurden in einen 5l Scheidetrichter gegeben und ca. 5min geschüttelt. Danach wurde die erhaltene Emulsion ca. 10 min stehen gelassen. Es entstanden 2 scharf getrennte Phasen.

Die obere Phase war die organische Phase, sie bestand aus der Lösung von Octansäure in MTBE.

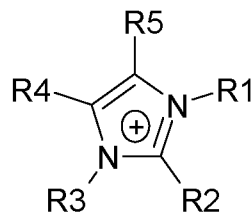
10 Die untere wässrige Phase wurde abgetrennt. In dieser Phase befand sich das gebildete EEIM-Formiat. In der unteren Phase konnte gaschromatographisch kein Octanoat mehr nachgewiesen. (Nachweisgrenze 0,01%).

Die Masse der Unterphase betrug 2312,5g (Theorie: 595,74g EEIM-Formiat + 1728,4g H₂O =2324,2g).

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Salzen $K^+ X^-$, wobei K^+ ein organisches Kation und X^- ein Anion bezeichnet, durch Anionenaustausch, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5
- von einem Salz $K^+ Y^-$ ausgegangen wird, wobei K^+ die obige Bedeutung hat und Y^- für ein organisches Anion mit einer Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe steht und
 - $K^+ Y^-$ mit einer Wasserstoffsäure HX umgesetzt wird, deren pK_s - Wert kleiner ist als der pK_s Wert der Wasserstoffsäure HY , und
- 10
- nach der Umsetzung das erhaltene Salz $K^+ X^-$ und die erhaltene Wasserstoffsäure HY in getrennten flüssigen Phasen vorliegen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei K^+ um ein organisches Kation mit einem heterocyclischen Ringsystem und mindestens einem Stickstoffatom als Bestandteil des Ringsystems handelt.
- 15
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei K^+ um ein Imidazolium-kation der nachstehenden Formel I handelt,



20

worin

R1 für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen steht und

25

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

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei K^+ um ein Imidazolium-Kation der Formel I handelt, wobei R1 und R3 identisch sind und für eine C1 - bis C10-Alkylgruppe stehen.
- 30
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Y^- um ein C6- bis C20- Alkanoat handelt.
- 35
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass HX ausgewählt ist aus HCl , HBr , HF_4 , $H_3C-COOH$, $HCOOH$, $H_3C-O-SO_3H$, H_3C-SO_3H , $F_3C-O-SO_3H$, HPF_6 , CH_3-CH_2-COOH , $HSCN$, H_2SO_3 , HNO_3 , $HClO_4$.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserlöslichkeit von HX größer ist als die Wasserlöslichkeit von HY.
- 5 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Lösemittels erfolgt, in dem das gebildete Salz $K^+ X^-$ löslich ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lösemittel um Wasser handelt.
- 10 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösemittels erfolgt, in dem das gebildete HY löslich ist.
- 15 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Lösemittels erfolgt, in dem das gebildete Salz $K^+ X^-$ löslich ist und in Gegenwart eines organischen Lösemittels erfolgt, in dem das gebildete HY löslich ist.
- 20 12. Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen $K^+ X^-$, wobei K^+ ein 1,3 disubstituiertes Imidazolium-Kation und X^- ein Anion bezeichnet, , dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 a) zunächst ein Imidazoliumsalz $K^+ Y^-$ durch Umsetzung einer α -Dicarbonyl-Verbindung, eines Aldehyd, eines Amins und der Wasserstoffsäure HY hergestellt wird und
- b) das so erhaltene Imidazoliumsalz $K^+ Y^-$ mit einer Wasserstoffsäure HX umgesetzt wird, deren pK_s -Wert kleiner ist als der pK_s -Wert der Wasserstoffsäure HY , und
- 30 - nach der Umsetzung das erhaltene Salz $K^+ X^-$ und die erhaltene Wasserstoffsäure HY in getrennten flüssigen Phasen vorliegen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054043A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D233/58 C07D233/60
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

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, CHEM ABS Data, 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	WO 2005/021484 A2 (KALB ROLAND [AT]; WESNER WOLFGANG [AT]; HERMANN ROBERT [AT]; KOTSCHAN) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application page 10 - page 13 -----	1-12
A	WO 2009/074535 A2 (BASF SE [DE]; SIEMER MICHAEL [DE]; DEGEN GEORG [DE]; GROLL PETER [DE]) 18 June 2009 (2009-06-18) cited in the application page 8 - page 9; examples 1-5,7-11 -----	1-12
A	WO 2009/059934 A1 (BASF SE [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; SIEMER MICHAEL [DE]; MORMANN WERN) 14 May 2009 (2009-05-14) the whole document -----	1-12
	-/--	

 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

24 May 2012

Date of mailing of the international search report

06/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Menegaki, Fotini

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054043

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/027250 A2 (BASF SE [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; SIEMER MICHAEL [DE]; MORMANN WERN) 5 March 2009 (2009-03-05) cited in the application the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/054043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005021484 A2	10-03-2005	EP 1658262 A2	24-05-2006
		EP 2295398 A1	16-03-2011
		US 2008251759 A1	16-10-2008
		WO 2005021484 A2	10-03-2005

WO 2009074535 A2	18-06-2009	CN 101896467 A	24-11-2010
		EP 2229367 A2	22-09-2010
		JP 2011506382 A	03-03-2011
		KR 20100098437 A	06-09-2010
		US 2010249432 A1	30-09-2010
		WO 2009074535 A2	18-06-2009

WO 2009059934 A1	14-05-2009	DE 102007053630 A1	14-05-2009
		EP 2217574 A1	18-08-2010
		JP 2011503023 A	27-01-2011
		US 2010217010 A1	26-08-2010
		WO 2009059934 A1	14-05-2009

WO 2009027250 A2	05-03-2009	CN 101795997 A	04-08-2010
		DE 102007041416 A1	05-03-2009
		EP 2188233 A2	26-05-2010
		JP 2010536571 A	02-12-2010
		KR 20100067091 A	18-06-2010
		US 2010300870 A1	02-12-2010
		WO 2009027250 A2	05-03-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D233/58 C07D233/60
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/021484 A2 (KALB ROLAND [AT]; WESNER WOLFGANG [AT]; HERMANN ROBERT [AT]; KOTSCHAN) 10. März 2005 (2005-03-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 10 - Seite 13 -----	1-12
A	WO 2009/074535 A2 (BASF SE [DE]; SIEMER MICHAEL [DE]; DEGEN GEORG [DE]; GROLL PETER [DE]) 18. Juni 2009 (2009-06-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 8 - Seite 9; Beispiele 1-5,7-11 -----	1-12
A	WO 2009/059934 A1 (BASF SE [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; SIEMER MICHAEL [DE]; MORMANN WERN) 14. Mai 2009 (2009-05-14) das ganze Dokument ----- -/--	1-12



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

24. Mai 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Menegaki, Fotini

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/027250 A2 (BASF SE [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; SIEMER MICHAEL [DE]; MORMANN WERN) 5. März 2009 (2009-03-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054043

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005021484 A2	10-03-2005	EP 1658262 A2	24-05-2006
		EP 2295398 A1	16-03-2011
		US 2008251759 A1	16-10-2008
		WO 2005021484 A2	10-03-2005

WO 2009074535 A2	18-06-2009	CN 101896467 A	24-11-2010
		EP 2229367 A2	22-09-2010
		JP 2011506382 A	03-03-2011
		KR 20100098437 A	06-09-2010
		US 2010249432 A1	30-09-2010
		WO 2009074535 A2	18-06-2009

WO 2009059934 A1	14-05-2009	DE 102007053630 A1	14-05-2009
		EP 2217574 A1	18-08-2010
		JP 2011503023 A	27-01-2011
		US 2010217010 A1	26-08-2010
		WO 2009059934 A1	14-05-2009

WO 2009027250 A2	05-03-2009	CN 101795997 A	04-08-2010
		DE 102007041416 A1	05-03-2009
		EP 2188233 A2	26-05-2010
		JP 2010536571 A	02-12-2010
		KR 20100067091 A	18-06-2010
		US 2010300870 A1	02-12-2010
		WO 2009027250 A2	05-03-2009
