

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-538722

(P2008-538722A)

(43) 公表日 平成20年11月6日 (2008.11.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 3/40 (2006.01)	B O 1 D 3/40	4 D O 7 6
C O 7 B 63/00 (2006.01)	C O 7 B 63/00	A 4 H O O 6
C O 7 C 7/08 (2006.01)	C O 7 C 7/08	
C O 7 C 13/18 (2006.01)	C O 7 C 13/18	
C O 7 C 15/04 (2006.01)	C O 7 C 15/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-502306 (P2008-502306)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月21日 (2006.3.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年11月20日 (2007.11.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/002553
 (87) 国際公開番号 W02006/100023
 (87) 国際公開日 平成18年9月28日 (2006.9.28)
 (31) 優先権主張番号 102005013030.5
 (32) 優先日 平成17年3月22日 (2005.3.22)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

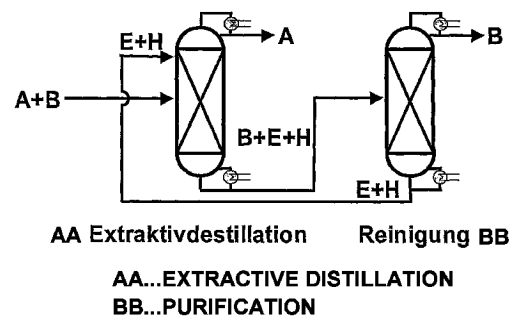
(71) 出願人 504109610
 バイエル・テクノロジー・サービシーズ・
 ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテ
 ル・ハフツング
 Bayer Technology Se
 rvices GmbH
 ドイツ連邦共和国 51368 レーフエルク
 ーゼン
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鯨島 睦
 (74) 代理人 100068526
 弁理士 田村 恭生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難揮発性流体を精留精製する方法

(57) 【要約】

この発明は、助剤 (auxiliary) を用いて精留することによって、難揮発性流体から揮発性の化合物を分離するための方法、ならびに助剤を用いておよび精留によって精製が行われる難揮発性流体を用いる、化学反応および分離方法にも関する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 1 種の揮発性助剤を用いる多段式精留によって、1 種又はそれ以上の難揮発性流体から 1 種又はそれ以上の揮発性成分を分離する方法であって、

精留装置塔底において助剤混合物または使用する助剤が、その分圧によって、圧力の大部分の割合に寄与すること、

精留装置塔底の圧力と、精留装置塔底における助剤もしくは助剤混合物の分圧との差が 10 ミリバール以下であること、ならびに

助剤混合物もしくは使用する助剤の大部分は、塔底の難揮発性流体と共に精留装置から出ることを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

難揮発性流体は、少なくとも 1 種のイオン性液体であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

難揮発性流体は、少なくとも 1 種のポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

選択的添加剤として難揮発性液体を用いて、物質の混合物を分離するための方法であって、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法において、揮発性成分から難揮発性流体を分離することを特徴とする方法。

20

【請求項 5】

抽出精留によって流体を分離する方法であって、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法において、揮発性成分から分離された少なくとも 1 種の難揮発性流体を添加溶剤として用いることを特徴とする方法。

【請求項 6】

液 - 液抽出によって流体を分離する方法であって、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法において、揮発性成分から分離され、および、抽出相において少なくとも 1 種の物質の濃縮作用を行う、少なくとも 1 種の難揮発性流体を溶剤として用いることを特徴とする方法。

【請求項 7】

膜分離方法、特に、パートラクション、電気泳動、エレクトロフィルトレーションによって流体を分離する方法であって、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法において、揮発性成分から分離された少なくとも 1 種の難揮発性流体を溶剤として用いることを特徴とする方法。

30

【請求項 8】

化学反応を行う方法であって、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法において、揮発性成分から分離された、少なくとも 1 種の難揮発性流体が反応に存在することを特徴とする方法。

【請求項 9】

助剤は精製すべき難揮発性流体と共に再利用することができ、および / もしくは助剤を除去する必要なしに実質的に循環されることを特徴とする請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法によって得られる生成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、助剤 (auxiliary) を用いて精留することによって、難揮発性流体 (または低揮発性の流体 (sparingly volatile fluids)) から揮発性の化合物 (volatile compounds) を分離するための方法に関する。助剤を用いる目的は、塔の蒸発装置内における圧力

50

および温度に関して、工業的に好適な条件下で、塔底において、分離（または除去）すべき揮発性の化合物の、任意の少ない残留量を得ることができるようにすることである。

【背景技術】

【0002】

難揮発性流体、例えばイオン性液体（ionic liquids）または液状ポリマー（liquid polymer）などは、それらの低い蒸気圧が種々の利点を有しているため、プロセスエンジニアリングにおいて、よりポピュラーになっている。難揮発性流体は、待機の揮発性有機化合物（VOC）（Volatile Organic Compounds）中の有機不純物の割合がそれによって減少し得るため、および、それらは物質の分離の際の補助物質（または助剤（auxiliaries））として用いられるため、プロセス溶媒（process solvent）として手軽に用いられる。

10

【0003】

物質の混合物を工業的に分離するため、短精留において、還流下での多段蒸留（multistage distillation）がしばしば用いられる。精留塔における重要な要素（key elements）は、塔底において上昇する蒸気ストリームを生じさせるエバポレータ（evaporator）と、塔頂において下降する液状ストリームを生じさせるコンデンサ（condenser）とである。上昇する蒸気ストリームと下降する液状ストリームとは、塔内で激しく接触させられる。精留領域およびストリッピング領域が用いられる場合に、塔高さ（column height）および還流比（reflux ratio）のパラメータを用いて、このようにして形成される向流によって、塔頂部および塔底部におけるストリームの組成を、広い範囲内で調節することができる。工業的には、常套の精留によって分離することは容易ではないが、抽出精留によって分離を行うことが好ましい混合物が多数存在している（Stichlmair, S. および Fair, J., distillation, ISBN 0-471-25241-7、241 ページ以降、または、Gmehling および Brehm, 「Grundoperationen - Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2」 [Basic operations - Textbook of Industrial Chemistry, volume 2] Thieme verlag, 1996)。このことは、混合物の成分が同様の沸騰挙動を有すること、即ち、所定の圧力および所定の温度にて、実質的に同等かまたは同等のモル濃度比にて、蒸気相と液相との間で分配されるそれらの特性によるものである。接近して沸騰する系（例えば、分離係数 α_{ij} （成分 i および j の分配係数（partition coefficient）の比が 1.2 より小さいものであると、通常は理解されている系）または共沸混合物系を分離するために、工業的にしばしば実施されている方法は、抽出精留において、選ばれた添加剤、いわゆる添加溶剤（entrainer（または共留剤））を添加することである。添加溶剤として難揮発性の液体を用いることの利点は、イオン性液体については DE 10 13 66 14 および EP 1 372 807 に記載されており、高度の分枝を有するポリマーについては DE 10 16 05 18 に記載されているように、添加溶剤を用いることによって、添加溶剤の低い蒸気圧のために、頭頂成分の汚染が防止されるかまたは最小化されるということである。

20

30

【0004】

共沸混合物または沸点の近い混合物を分離するために、工業的にしばしば用いられるもう 1 つの方法は、液 - 液抽出（liquid-liquid extraction）である（Sattler, K., Thermische Trennverfahren (Thermal separation methods), ISBN 3-527-28636-5, Chapter 6)。この方法において、分離されるべき液体フィードは、選ばれた抽出精留塔の中に、液状の選択的吸収相と向流に導入される。フィードと吸収相との間の集中的な物質移動によって、吸収相にはフィードの 1 またはそれ以上の成分が濃縮（enrichment）され、抽出ストリームとして抽出塔から排出される。フィードストリームは、抽出ストリームの中へ移動した成分が少なくなっており、ラフィネート・ストリームとして抽出精留塔から排出される。抽出ストリームおよびラフィネート・ストリームの両者は、それから独立した精留塔へ送られるが、その精留塔ではそれぞれのストリームを個々の成分へ分離することができる。高度の分枝を有するポリマーについては DE 10 16 05 18 に開示され

40

50

ており、イオン性液体については「Ionic Liquids in Synthesis」(P. WasserscheidおよびT. Welton、VCH、ISBN 3-527-3035)に開示されているように、難揮発性の液体を便宜的に溶媒として用いることもできる。例えば、抽出精留塔の代わりに、一段階方式もしくは多段階方式の装置、例えば、いわゆるミキサー・セッター(mixer settler)を液-液抽出のために用いることもできる。

【0005】

膜分離の方法(membrane separation method)は、工業的に採用される分離方法の第3の一般的方式を構成している。膜分離の方法は、流体フィードストリームから、いくつかの成分が他の成分よりも迅速に膜を通して移送されるという事実を利用するものである。このようにして、膜の後方に透過ストリーム(permeate stream)が得られ、液-液抽出と同様に、保持液ストリーム(retentate stream)からは少なくとも1つの成分が失われる。分離効率を向上させるため(いわゆるパートラクション(pertraction)、即ち、透過(permeation)および抽出(extraction))、および電界を用いて、例えば、膜電気泳動(membrane electrophoresis)もしくはエレクトロフィルトレーション(electrofiltration)/電気的透析(electrodialysis)を行うことができるようにするため、膜の後方において溶媒を用いることができる。その場合に、膜を横切るように電界を印加すると、所望の様式で、膜を通る物質の移動に選択的に影響を及ぼすこともできる(Membranverfahren (Membran Methods)、T. Melin、およびR. Rautenbach、Springer-Verlag)。難揮発性の液体は、好適な溶媒としても用いることができる。

10

20

【0006】

コストの理由から、抽出精留において用いるべき添加溶媒の量、もしくは液-液抽出もしくは膜分離方法において用いるべき溶媒の量を最小とすること、および精製の後で、それを分離工程へリサイクルすることは、常に望ましい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

例えば、精製精留が、抽出精留、もしくは液-液抽出もしくは膜分離方法を伴う場合には、難揮発性の添加溶剤または難揮発性の溶剤をすべての易揮発性の不純物から分離する必要があるという、問題が生じる。通常は、易揮発性の不純物の残留物が主たる分離プロセスを妨害し得るため、添加溶剤または溶媒を完全に(または十分に)精製することが必要である。蒸発に利用されることができる蒸気圧を有し得る何らかの流体は、塔底にはほぼ全く存在しないと考えられるため、難揮発性の液体はいずれか所望する高純度へ精製することができない。この場合に、塔底には、難揮発性の成分だけが存在すると考えられるので、技術的には実現できないような高い温度、および/もしくは技術的には実現できないような低い圧力を設定することが必要になると考えられる。従って、上述した特許は、「ストリッピング塔による(・・・)添加溶剤の再生。(純粋な)添加溶剤の蒸気圧のため(・・・)、塔底生成物との混合物における分圧は0であり、添加溶剤(・・・)、向流プロセスにおいて純粋な蒸発によって、塔底生成物を完全に含まないようにすることはできない(「regeneration of the entrainers (・・・) by a stripping column. Since the vapor pressure of the (pure) entrainer (・・・) and hence also its partial pressure in the mixture with the bottom product are zero, the entrainer (・・・) cannot be freed completely of the bottom product by pure evaporation in the counter-current process」(DE 10136614 A1, page 3, line 60以降参照, DE 10160518 A1, page 4, line 19以下参照, EP 1372807 B1, page 10, line 46以下参照。))ということを説明している。

30

40

【0008】

難揮発性の成分から、すべてのより易揮発性の不純物を分離するため、(一段階の)蒸

50

留、蒸発またはフラッシング (flashing) において、同様の問題が生じる。2002年4月29日のChemical & Engineering News (American Chemical Society)、第4頁において、Albrecht Salzer教授は、「IL (イオン性液体 (ionic liquids)) は、リサイクルのための簡単な方法である、蒸留を行うことができないが、有機溶媒によって抽出する必要がある」と述べている。

【0009】

例えば、「Ionic Liquids in Synthesis」(P. WasserscheidおよびT. Welton、VCH、ISBN 3-527-3035) に開示されているように、難揮発性流体 (例えば、イオン性液体) 中で行われる化学反応においても、同様の問題が生じる。この場合には、種々の揮発性の物質、特に反応生成物を、難揮発性流体から分離する必要がある。生成物の分離を首尾よく行うことができる程、直接的な収率がより向上し、および、平衡反応においてリサイクルされる溶媒を再使用する際の転化率 (conversion) もより高くなる。

10

【0010】

上述の刊行物およびその他の刊行物 (例えばWO-A99/41752、US20030085156A) において、そこでは難揮発性流体は物質を分離するための選択的な添加剤として用いられているが、難揮発性流体を不純物から分離するための既知の代替的方法が提案されている。明確には論じられていないが、例えば、物質の熱物理学的特性 (thermophysical properties) によれば、

20

- 蒸気またはガスによるストリッピング、
- 液体または超臨界ガスによる抽出、
- 個々の成分の分別結晶 / 沈殿、
- 電気分解 / 電気化学、
- 分取クロマトグラフィー、
- 分離前の化学反応

が含まれる。

【0011】

WO-A2001/15175は、精製すべき液体を低圧にて熱分解させ、分解生成物を精製して、再度反応させてイオン性液体を得るというイオン性液体を精製する方法を開示している。しかしながら、生成物の損失が生じる。更に、イオン性液体の調製、従って、分解生成物からイオン性液体を再度転化 (reconversion) させることは、非常にコストがかかる。

30

【0012】

再度、除去されるか、または場合により、(ストリッピング、抽出等によって) 精製される助剤を用いること、(結晶化、電気分解、クロマトグラフィー等によって) 固体物質を処理すること、ならびに、化学反応を用いることのいずれにも、回避すべきである相当な労力を要することは、当業者に知られている。

【0013】

従って、工業的に好適な精製方法を利用することができないという事実によって、難揮発性流体を使用することは、今日では制限されている。

40

【0014】

従って、従来技術から出発して、簡単な方法でおよび工業的規模で、難揮発性流体を精製してより易揮発性の成分を除去することができる方法であって、プロセスエンジニアリングの利点を具備しており、および経済的な方法を提供することをこの発明は目的とする。

【0015】

この明細書において、今日まで満足できる程度まで解決されていなかった問題点であって、この発明の方法によって解決された問題点について、例を挙げて説明する。ここでの説明は、従来技術のDE 10136614 A1、EP 1372807 B1、および

50

DE 10160518 A1 (図1参照)に記載されているように、物質A+Bの混合物を分離するという実質的な要旨について、限定している)。

【0016】

考慮された抽出蒸留において、成分Bは成分Aよりも実質的に良好な溶解性を有しており、難揮発性の添加溶剤Eを精留塔の塔頂部に添加すると、塔頂部に成分Aが得られ、塔底部からは、成分Bおよび添加溶剤Eと一緒に精留塔から流出する。第2の段階において、添加溶剤を精留塔へリサイクルすることができ、および純粋な生成物Bが得られるように、添加溶剤から成分Bを分離しなければならない。ここでは、成分Bおよび添加溶剤が、いずれも高純度にて得られることが重要である。添加溶剤が成分Bの大部分の量を含む場合には、存在する成分Bは、精留塔の塔頂部へのリサイクルの際に、塔頂生成物(純粋なA)を汚染することになるであろう。他の分離方法による分離では、上述したように相当な労力を要するため、第2段階において、添加溶剤と成分Bとを分離するための精留が、望ましいであろうし、または経済的なプロセスのために必要でさえあることになる。

DE 10136614 A1、第3頁第10行以下、DE 10160518 A1、第4頁第19行以下、EP 1372807 B1、第10頁第46行以下、またはAlbrecht Salzer教授の2002年4月29日のChemical & Engineering News、第4頁に述べられた理由は、しかしながら、これらの使用を阻害する。

【課題を解決するための手段】

【0017】

従って、本発明は、少なくとも1種の揮発性助剤を用いる多段式精留によって、1種又はそれ以上の難揮発性流体から1種又はそれ以上の揮発性成分を分離する方法であって、精留装置塔底において助剤混合物または使用する助剤が、その分圧によって、圧力の大部分の割合に寄与すること、精留装置塔底の圧力と、精留装置塔底における助剤もしくは助剤混合物の分圧との差が10ミリバール以下であること、ならびに助剤混合物もしくは使用する助剤の大部分は、塔底の難揮発性流体と共に精留装置から出ることの特徴とする方法に関する。

【0018】

使用する助剤は、個々にまたは混合物として、精留塔の塔底における蒸気圧によって、蒸気圧の大部分の割合(significant proportion)、少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%、特に好ましくは少なくとも90%を構成するように寄与し、技術的に好適な条件下で、精留によって、(助剤を例外として)除去すべき揮発性の不純物全体から、難揮発性の物質を分離することを可能とし、および、DE 10136614 A1およびDE 10160518 A1およびEP 1372807 B1に記載された、ならびに上述した、限定された精留の問題点を、驚く程簡単な方法で解消することができる。

【0019】

蒸留塔の塔底において、助剤のまたは助剤混合物の分圧は、頭頂部から不純物として除去される成分の圧力よりも高い。

【0020】

本発明の方法では、蒸留塔の塔底における圧力と、該塔底における助剤もしくは助剤混合物の分圧との差は、10バール以下であり、好ましくはせいぜい5 mbar以下であり、特に好ましくは2 mbar以下である。

【0021】

本発明によれば、助剤または助剤混合物はその最も多くの部分が、精留塔の塔底にて、難揮発性流体と共に精留塔を出ることになるが、「最も多くの部分」とは、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも75%、特に好ましくは少なくとも95%を意味すると理解されたい。より易揮発性の不純物の大部分は頭頂部にて精留塔から出る。

【0022】

難揮発性流体を可能な限り完全な精製を行う場合の本発明の方法の好ましい態様によれば、使用する助剤の量は、個々にまたは混合物として、経済性および熱力学的観点から、

10

20

30

40

50

および使用するタイプに依存して、精留塔の塔底ストリーム基準で、少なくとも40重量%未満、好ましくは少なくとも20重量%未満、特に好ましくは少なくとも10重量%未満であってよい。

【0023】

例えば、助剤として、出発物質により難揮発性の液体を精製する場合の別な態様において、化学反応を伴って精製する場合、精製した難揮発性の液体をリサイクルする際に、出発物質が反応に入るため、助剤の量はできるだけ多くすることができる。

【0024】

操作温度における助剤もしくは助剤混合物の純粋な物質の蒸気圧は、難揮発性流体の蒸気圧よりも実質的に高く、少なくとも10倍、好ましくは少なくとも100倍、特に好ましくは少なくとも1000倍であって、塔底温度における難揮発性流体の純物質の蒸気圧は原則として5 m b a r 未満である。それらの臨界温度以上の温度で用いられる助剤は、難揮発性流体よりもそれらの臨界温度において - 同様に - より高い蒸気圧を有する。

【0025】

本発明の一般的な有用性を制限することを望まないが、例を挙げた課題解決のための手段は、本発明の方法によって説明される(図2)。

【0026】

本発明によれば、上述した抽出蒸留において、助剤Hは添加溶剤Eと共に循環し、添加溶剤Eおよび生成物Bと共に抽出蒸留塔を塔底部から出て、第2の精留塔(精製塔)において、塔頂部から精製塔を出る生成物Bの分離を行うことができ、助剤は塔底部にて添加溶剤と一緒に出ることができる。添加溶剤および助剤は、その後再び抽出蒸留塔の塔頂部に加えられる。精留塔の構成、特に精留塔高さおよび還流比の設定により、上述したような問題点を伴うことなく、リサイクルされた添加溶剤の中の不純物Bの量を減少させることもできる。

【0027】

本発明の方法は、以下の利点を有する：助剤を好適に選択することによって、後者は低濃度でのみ計量する必要があるが、それにもかかわらず、エバポレータ内で、技術的に好適な条件(高圧、低温)が許容されること；精製塔の塔頂生成物から容易に分離することができること；本発明の精製方法が分離方法を伴う場合に、使用する濃度での残りのプロセスを著しく妨害しないので、難揮発性の物質からその後分離する必要がないこと；対応する問題において、循環させることができるため、助剤のコストを低減することができること；対応する問題の場合に、難揮発性の物質と共に循環することができ、上述した複数の利点を結合させることができること。

【0028】

本発明の方法は、助剤の水を添加することによって低い沸点を達成する常套の水蒸気蒸留方法とは明らかに異なっており、添加する助剤は非常に少量であって、助剤としての作用をする精留塔を、実際には専ら塔底部から出るのである。水蒸気蒸留は、蒸発させる成分と水との非相溶性(immiscibility)に基づいて全圧を増大させており、本発明はそのような作用に依存しないことから、水蒸気蒸留に基づいて本発明を推測することは全く妥当ではない。

【0029】

本発明の方法は、ガスまたは蒸気としての助剤を添加することによって蒸留における蒸気相が形成される常套のストリップング方法とは、本発明において添加した助剤は実質的にこの精留の塔底部から出るが、ストリップングの際には、助剤は実質的に精留装置の頭頂部から出るという点で、明らかに異なっている。ストリップングの原理は、正確には助剤が精留装置の頭頂部から出ることであって、本発明はそれとは反対であると言えることから、ストリップングに基づいて、本発明を推測することは全く妥当ではない。

【0030】

本発明の留出物精製方法は、同等の理論段数の場合における成分の化学的安定性および熱的安定性を仮定して、助剤なしで、難揮発性流体からの揮発性成分の同様に十分な分離

10

20

30

40

50

を達成することができたであろうという点で抽出精留 (extractive distillations) とは異なる。操作圧力を低下させたりまたは操作温度を上昇させたりすべき場合に、抽出蒸留において、添加溶剤は、分離すべき成分の相対揮発度 (relative volatility) を意図されるように著しく変動させ得るが、本発明の蒸留では助剤の使用によってそのようなことは必要ではない。

【0031】

本発明の方法によって精製すべき難揮発性流体は、精製プロセスの操作温度において、10 mbar 未満、好ましくは 1 mbar 未満、特に好ましくは 0.1 mbar 未満の蒸気圧を有する純粋な化学物質またはその混合物である。操作温度は、通常では、厄介な分解反応などが生じない温度であって、これは一般に、600 未満、好ましくは 350 未満、特に好ましくは 200 未満の温度になるであろう。

10

【0032】

難揮発性流体は、個々にもしくは混合物として、特に、Angewandten Chemie、2000年、112、3926-3945頁において、P. WasserscheidおよびW. Keimによって定義されたようなイオン性液体 (ionic liquids) であってよいし、または1種もしくはそれ以上のイオン性液体と1種もしくはそれ以上のポリマーとの混合物、もしくは1種もしくはそれ以上のイオン性液体と1種もしくはそれ以上の難揮発性流体との混合物であってもよい。常套の塩と比べて、イオン性液体は、実質的に低い温度 (一般に200 未満) で液状であり、しばしば0 未満の融点を有し、場合によっては-96 にも至り、そのことは例えば抽出精留の工業的な実施のために重要である。更に、イオン性液体は一般に可燃性でなく、腐食性でもなく、あまり高い粘性も有さず、一般に (場合によっては現在測定可能でないが) 低い蒸気圧によって特徴付けられている。それらは、しばしば多種の有機物質、無機物質、および高分子物質についての非常に良好な溶解度を有している。

20

【0033】

好ましいと考えられるイオン性液体、またはそのイオンは、以下の文献: EP 1372807 B1、DE 10154052 A1、DE 10206808 A1、WO 03/037835 A3、WO A 2002 074718、US 6339182 B1、US 4359596 B、US 5220106 B、DE 19901524 A1、WO A 00/16902、WO A1 01/98239、WO A1 03/051894、WO A1 03/062251、DE A1 19919494、「Ionic Liquids in Synthesis」ISBN 3527305157、「Molten Salt Techniques」ISBN 0306435543、「Ionic Liquids」ISBN 0841237891、「Ionic Liquids as Green Solvents」ISBN 0841238561、「Green Industrial Applications of Ionic Liquids」ISBN 1402011377、Chem. Rev. 1999、99、2071-2083またはその中に引用されている文献において言及されている。

30

【0034】

本発明では、イオン性液体は、少なくとも1つの正電荷および少なくとも1つの負電荷を有しており、全体として電荷は中和されており、200 未満、好ましくは100 未満、特に好ましくは50 未満の融点を有する化合物であると規定される。

40

【0035】

イオン性液体は、複数の正電荷または負電荷を有することができ、例えば好ましくは1価~4価、特に好ましくは1価~3価、更に特に好ましくは1価もしくは2価、場合によっては1価の正電荷または負電荷をそれぞれ有することができる。電荷は、例えばベタインのように、分子内において多様に局在化又は非局在化されていてもよいし、または、独立したアニオンおよび独立したカチオンに分配されていてもよい。少なくとも1種のカチオンと少なくとも1種のアニオンとから構成されるようなイオン性液体が好ましい。上述したように、カチオンおよびアニオンは、一価もしくはそれ以上の電荷、好ましくは、一

50

価の電荷を有することができる。

【 0 0 3 6 】

好ましいカチオンは、アンモニウムイオンもしくはホスホニウムイオン、または少なくとも1つのリン原子もしくは窒素原子を有し、場合により酸素原子もしくは硫黄原子を有する、少なくとも1つの五員環もしくは六員環を有するヘテロ環、特に好ましくは1個、2個もしくは3個の窒素原子および硫黄原子もしくは酸素原子を有する、更に特に好ましくは1個もしくは2個の窒素原子を有する、少なくとも1つの五員環もしくは六員環を有するヘテロ環を有するカチオンである。

【 0 0 3 7 】

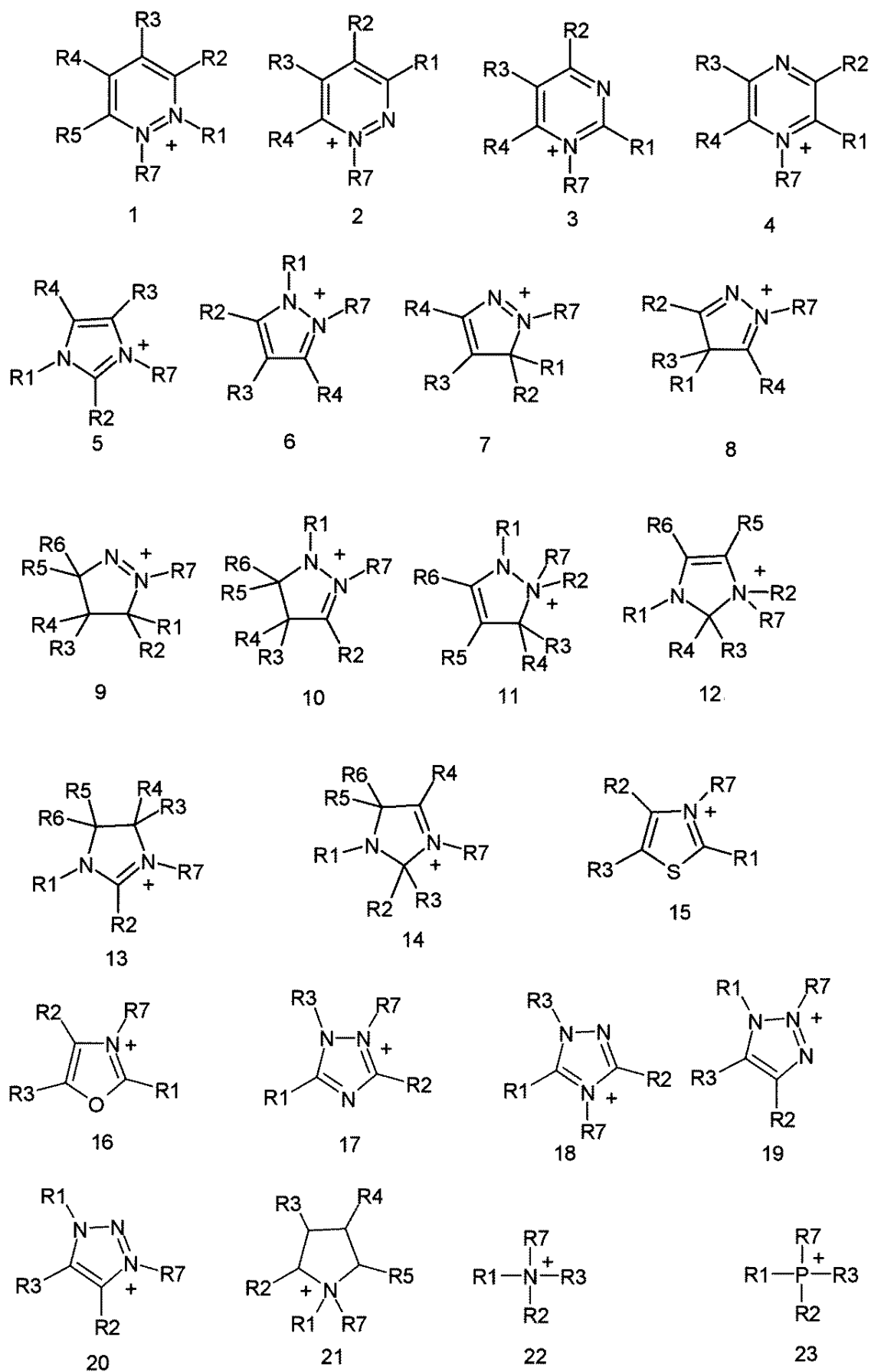
特に好ましいイオン性液体は、 1000 g/mol 未満、特に好ましくは 350 g/mol 未満の分子量を有するものである。 10

【 0 0 3 8 】

他の好ましいカチオンは、以下の化学式1～23で示される化合物から選択することができる。

【 0 0 3 9 】

【化 1】



10

20

30

40

【 0 0 4 0 】

50

これらの構造を有するオリゴマーまたはポリマーも含まれる。上記式において、R 1 , R 2 , R 3 , R 4 , R 5 , R 6 および R 7 は、互いに独立して、C 1 - C 1 8 - アルキル基、場合によって 1 もしくはそれ以上の酸素原子および / もしくは硫黄原子および / もしくは 1 もしくはそれ以上の置換もしくは非置換のイミノ基が間に入っていてよい、C 2 - C 1 8 - アルキル基、C 1 2 - C 1 8 - アルキル基、C 6 - C 1 2 - アリール基、C 5 - C 1 2 - シクロアルキル基、もしくは酸素原子、窒素原子および / もしくは硫黄原子を有する 1 つの五員環もしくは六員環を有するヘテロ環、もしくはそれらの 2 もしくはそれ以上により形成される不飽和、飽和もしくは芳香環であり、それらは場合によって 1 もしくはそれ以上の酸素原子および / もしくは硫黄原子および / もしくは 1 もしくはそれ以上の置換もしくは非置換のイミノ基によって置換されていてよく、それぞれの基は、官能基、アリール基、アルキル基、アリールオキシ基、アルコキシ基、ハロゲン、ヘテロ原子および / もしくはヘテロ環によって置換されていてよい。

10

【 0 0 4 1 】

R 1 , R 2 , R 3 , R 4 , R 5 および R 6 は、更に水素であってもよい。

R 7 は、更に、C 1 - C 1 8 - アルキロイル基 (アルキルカルボニル基) 、 C 1 - C 1 8 - アルコキシカルボニル基、C 5 - C 1 2 - シクロアルキルカルボニル基または C 6 - C 1 2 - アリーロイル基 (アリールカルボニル基) であってよく、それぞれの基は、官能基、アリール基、アルキル基、アリールオキシ基、アルコキシ基、ハロゲン、ヘテロ原子および / もしくはヘテロ環によって置換されていてよい。

20

【 0 0 4 2 】

場合によって官能基、アリール基、アルキル基、アリールオキシ基、アルコキシ基、ハロゲン、ヘテロ原子および / もしくはヘテロ環によって置換されていてよい C 1 - C 1 8 - アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2 - エチルヘキシル基、2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、1 , 1 - ジメチルプロピル基、1 , 1 - ジメチルブチル基、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル基、ベンジル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基、- ジメチルベンジル基、ベンズヒドリル基、p - トリルメチル基、1 - (p - ブチルフェニル) エチル基、p - クロロベンジル基、2 , 4 - ジクロロベンジル基、p - メトキシベンジル基、m - エトキシベンジル基、2 - シアノエチル基、2 - シアノプロピル基、2 - メトキシカルボエチル基、2 - エトキシカルボニルエチル基、2 - ブトキシカルボニルプロピル基、1 , 2 - ジ (メトキシカルボニル) エチル基、2 - メトキシエチル基、2 - エトキシエチル基、2 - ブトキシエチル基、ジエトキシメチル基、ジエトキシエチル基、1 , 3 - ジオキサン - 2 - イル基、2 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - イル基、4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - イル基、2 - イソプロポキシエチル基、2 - ブトキシプロピル基、2 - オクチルオキシエチル基、クロロメチル基、2 - クロロエチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、1 , 1 - ジメチル - 2 - クロロエチル基、2 - メトキシイソプロピル基、2 - エトキシエチル基、ブチルチオメチル基、2 - ドデシルチオエチル基、2 - フェニルチオエチル基、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、4 - ヒドロキシブチル基、6 - ヒドロキシヘキシル基、2 - アミノエチル基、2 - アミノプロピル基、3 - アミノプロピル基、4 - アミノブチル基、6 - アミノヘキシル基、2 - メチルアミノエチル基、2 - メチルアミノプロピル基、3 - メチルアミノプロピル基、4 - メチルアミノブチル基、6 - メチルアミノヘキシル基、2 - ジメチルアミノエチル基、2 - ジメチルアミノプロピル基、3 - ジメチルアミノプロピル基、4 - ジメチルアミノブチル基、6 - ジメチルアミノヘキシル基、2 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ジメチルエチル基、2 - フェノキシエチル基、2 - フェノキシプロピル基、3 - フェノキシプロピル基、4 - フェノキシブチル基、6 - フェノキシヘキシル基、2 - メトキシエチル基、2 - メトキシプロピル基、3 - メトキシプロピル基、4 - メトキシブチル基、6 - メトキシヘキシル基、2 - エトキシエチル基、2 - エトキシ

30

40

50

プロピル基、3 - エトキシプロピル基、4 - エトキシブチル基、または6 - エトキシヘキシル基であってよく、ならびに、場合によって1もしくはそれ以上の酸素原子および/もしくは硫黄原子および/もしくは1もしくはそれ以上の置換もしくは非置換のイミノ基が間に入っていてよく、

C 2 - C 18 - アルキル基は、例えば、5 - ヒドロキシ - 3 - オキサペンチル基、8 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジオキサオクチル基、11 - ヒドロキシ - 3, 6, 9 - トリオキサウンデシル基、7 - ヒドロキシ - 4 - オキサヘプチル基、11 - ヒドロキシ - 4, 8 - ジオキサウンデシル基、15 - ヒドロキシ - 4, 8, 12 - トリオキサペンタデシル基、9 - ヒドロキシ - 5 - オキサノニル基、14 - ヒドロキシ - 5, 10 - オキサテトラデシル基、5 - メトキシ - 3 - オキサペンチル基、8 - メトキシ - 3, 6 - ジオキサオクチル基、11 - メトキシ - 3, 6, 9 - トリオキサウンデシル基、7 - メトキシ - 4 - オキサヘプチル基、11 - メトキシ - 4, 8 - ジオキサウンデシル基、15 - メトキシ - 4, 8, 12 - トリオキサペンタデシル基、9 - メトキシ - 5 - オキサノニル基、14 - メトキシ - 5, 10 - オキサテトラデシル基、5 - エトキシ - 3 - オキサペンチル基、8 - エトキシ - 3, 6 - ジオキサオクチル基、11 - エトキシ - 3, 6, 9 - トリオキサウンデシル基、7 - エトキシ - 4 - オキサヘプチル基、11 - エトキシ - 4, 8 - ジオキサウンデシル基、15 - エトキシ - 4, 8, 12 - トリオキサペンタデシル基、9 - エトキシ - 5 - オキサノニル基、または14 - エトキシ - 5, 10 - オキサテトラデシル基であってよい。

【0043】

2つの基が環を形成する場合、それらの基は、1, 3 - プロピレン基、1, 4 - ブチレン基、2 - オキサ - 1, 3 - プロピレン基、1 - オキサ - 1, 3 - プロピレン基、2 - オキサ - 1, 3 - プロピレン基、1 - オキサ - 1, 3 - プロペニレン基、1 - アザ - 1, 3 - プロペニレン基、1 - C 1 - C 4 - アルキル - 1 - アザ - 1, 3 - プロペニレン基、1, 4 - ブタ - 1, 3 - ジエニレン基、1 - アザ - 1, 4 - ブタ - 1, 3 - ジエニレン基または2 - アザ - 1, 4 - ブタ - 1, 3 - ジエニレン基であってよい。

【0044】

酸素原子および/もしくは硫黄原子および/もしくはイミド基の数は限定されないが、一般に、それは基の中に、5個以上は含まれず、好ましくは4個以上は含まれず、および特に好ましくは3個以上は含まれない。

【0045】

更に、一般に、2つのヘテロ原子の間には少なくとも1つの炭素原子が存在し、好ましくは、2つのヘテロ原子の間には少なくとも2つの炭素原子が存在する。

【0046】

置換もしくは非置換のイミノ基は、例えばイミノ、メチルイミノ、イソプロピルイミノ、n - ブチルイミノ、もしくはtert - ブチルイミノであってよい。

更に、

- ・官能基は、例えばカルボキシル基、カルボキシアミド基、ヒドロキシル基、ジ(C 1 - C 4 - アルキル)アミノ基、C 1 - C 4 - アルコキシカルボニル基、シアノ基もしくはC 1 - C 4 - アルコキシ基であってよく、

- ・場合によって、官能基、アリール基、アルキル基、アリールオキシ基、アルコキシ基、ハロゲン、ヘテロ原子および/もしくはヘテロ環によって置換されていてもよいC 6 - C 12 - アリール基は、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、- ナフチル基、- ナフチル基、4 - ビフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ジフルオロフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、イソ - プロピルフェニル基、tert - ブチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、メチルナフチル基、イソプロピルナフチル基、クロロナフチル基、エトキシナフチル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 6 - ジメトキシフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、4 - ブロモフェニル基、2 - もしくは4 - ニトロフェニル基、2, 4 - も

10

20

30

40

50

しくは 2, 6 - ジニトロフェニル基、4 - ジメチルアミノフェニル基、4 - アセチルフェニル基、メトキシエチルフェニル基、もしくはエトキシメチルフェニル基であってよく、
 ・場合によって官能基、アリール基、アルキル基、アリーロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン、ヘテロ原子および / もしくはヘテロ環によって置換されていてよい C 5 - C 12 - シクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ジメトキシシクロヘキシル基、ジエトキシシクロヘキシル基、ブチルチオシクロヘキシル基、クロロシクロヘキシル基、ジクロロシクロヘキシル基、ジクロロシクロペンチル及び飽和もしくは不飽和の二環系、例えばノルボルニル基もしくはノルボネニル基であってよく、

・酸素原子、窒素原子および / もしくは硫黄原子を有する五員環もしくは六員環のヘテロ環は、フリル基、チオフェニル基、ピリル基、ピリジル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ジオキサリル基、ジオキシル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ジメチルピリジル基、メチルキノリル基、ジメチルピリル基、メトキシフリル基、ジメトキシピリジル基、ジフルオロピリジル基、メチルチオフェニル基、イソプロピルチオフェニル基、もしくは *tert* - ブチルチオフェニル基であってよく、

・C 1 から C 4 - アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、*sec* - ブチル基もしくは *tert* - ブチル基であってよい。

【0047】

C 1 - C 18 - アルキロイル基 (アルキルカルボニル基) は、例えばアセチル基、プロピオニル基、*n* - ブチロイル基、*sec* - ブチロイル基、*tert* - ブチロイル基、2 - エチルヘキシルカルボニル基、デカノイル基、ドデカノイル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、もしくはトリフルオロアセチル基であってよい。

【0048】

C 1 - C 18 - アルコキシカルボニル基は、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n* - ブトキシカルボニル基、*sec* - ブトキシカルボニル基、*tert* - ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2 - エチルヘキシルオキシカルボニル基、もしくはベンジルオキシカルボニル基であってよい。

【0049】

C 5 - C 12 - シクロアルキルカルボニル基は、例えばシクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、もしくはシクロドデシルカルボニル基である。

【0050】

C 6 - C 12 - アリーロイル基 (アリールカルボニル基) は、例えばベンゾイル基、トルイル基、キシロイル基、*n* - ナフトイル基、*1* - ナフトイル基、クロロベンゾイル基、ジクロロベンゾイル基、トリクロロベンゾイル基、もしくはトリメチルベンゾイル基である。

【0051】

R 1、R 2、R 3、R 4、R 5、および R 6 は、互いに独立して、水素、メチル基、エチル基、*n* - ブチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - シアノエチル基、2 - (メトキシカルボニル) エチル基、2 - (エトキシカルボニル) エチル基、2 - (*n* - ブトキシカルボニル) エチル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、および塩素であることが好ましい。

【0052】

R 7 は、メチル基、エチル基、*n* - ブチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - シアノエチル基、2 - (メトキシカルボニル) エチル基、2 - (エトキシカルボニル) エチル基、2 - (*n* - ブトキシカルボニル) エチル基、アセチル基、プロピオニル基、*tert* - ブチリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、もしくは *n* - ブトキシカルボニル基であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0053】

式1で示されるピリジニウムイオンは、R1～R5の少なくとも1つの基がメチル基、エチル基もしくは塩素であり、R7がアセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であり、その他は水素であるか、もしくはR3がジメチルアミノ基であり、R7がアセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であり、その他は水素であるか、もしくはR7がアセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であり、その他は水素であるか、もしくはR2がカルボキシシル基もしくはカルボキシアミド基であり、R7がアセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であり、その他は水素であるか、もしくはR1及びR2もしくはR2及びR3が、1,4-ブタ-1,3-ジエニレンであり、R7がアセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であり、その他は水素であることが特に好ましい。

10

【0054】

式2で示されるピリダジニウムイオンは、R1からR4基の1つがメチル基もしくはエチル基であり、R7がアセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であり、その他は水素であるか、もしくはR7がアセチル基、メチル基、エチル基、もしくはn-ブチル基であり、その他は水素であることが特に好ましい。

【0055】

式3で示されるピリミジニウムイオンは、R2からR4が水素もしくはメチル基であり、R7がアセチル基、メチル基、エチル基、もしくはn-ブチル基であり、R1が水素、メチル基、もしくはエチル基であるか、もしくはR2およびR4がメチル基であり、R3が水素であり、R1が水素、メチル基、もしくはエチル基であり、R7がアセチル基、メチル基、エチル基、もしくはn-ブチル基であることが特に好ましい。

20

【0056】

式4で示されるピラジニウムイオンは、R1からR4がすべてメチルであり、R7がアセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であるか、もしくはR7がアセチル基、メチル基、エチル基、もしくはn-ブチル基であって、その他はすべて水素であることが特に好ましい。

【0057】

式5で示されるイミダゾリニウムイオンは、互いに独立して、R1はメチル基、エチル基、nプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、2-ヒドロキシエチル基、もしくは2-シアノエチル基から成る群から選ばれ、R7はアセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であり、R2からR4は、互いに独立して、水素、メチル基もしくはエチル基であることが特に好ましい。

30

【0058】

式6で示される1H-ピラゾリウムイオンは、互いに独立して、R1は、水素、メチル基、もしくはエチル基であり、R2、R3、およびR4は、水素もしくはメチル基であり、およびR7は、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくはn-ブチル基であることが特に好ましい。

【0059】

式7で示される3H-ピラゾリウムイオンは、互いに独立して、R1が、水素、メチル基、もしくはエチル基であり、R2、R3およびR4が、水素もしくはメチル基であり、およびR7が、アセチル基、メチル基、エチル基もしくはn-ブチル基であることが特に好ましい。

40

【0060】

式8で示される4H-ピラゾリウムイオンは、互いに独立して、R1からR4が、水素もしくはメチル基であり、R7が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくはn-ブチル基であることが特に好ましい。

【0061】

式9で示される1-ピラゾリニウムイオンは、互いに独立して、R1からR6が、水素もしくはメチルであり、およびR7がアセチル基、メチル基、エチル基、もしくはn-ブ

50

チル基であることが特に好ましい。

【 0 0 6 2 】

式 1 0 で示される 2 - ピラゾリニウムイオンは、互いに独立して、R 1 が、水素、メチル基、エチル基、もしくはフェニル基であり、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 2 から R 6 が水素もしくはメチル基であることが特に好ましい。

【 0 0 6 3 】

式 1 1 で示される 3 - ピラゾリニウムイオンは、互いに独立して、R 1 もしくは R 2 が、水素、メチル基、エチル基もしくはフェニル基であり、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 3 から R 6 が、水素もしくはメチル基であることが特に好ましい。

10

【 0 0 6 4 】

式 1 2 で示されるイミダゾリニウムイオンは、互いに独立して、R 1 もしくは R 2 が、水素、メチル基、エチル基、n - ブチル基、もしくはフェニル基であり、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 3 もしくは R 4 が、水素、メチル基、もしくはエチル基であり、および R 5 もしくは R 6 が、水素もしくはメチル基であることが特に好ましい。

【 0 0 6 5 】

式 1 3 で示されるイミダゾリニウムイオンは、互いに独立して、R 1 もしくは R 2 が、水素、メチル基、もしくはエチル基であり、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 3 から R 6 が、水素もしくはメチル基であることが特に好ましい。

20

【 0 0 6 6 】

式 1 4 で示されるイミダゾリニウムイオンは、互いに独立して、R 1、R 2 もしくは R 3 が、水素、メチル基、もしくはエチル基であり、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 4 から R 6 が、水素もしくはメチル基であることが特に好ましい。

【 0 0 6 7 】

式 1 5 で示されるチアゾリウムイオンもしくは式 1 6 で示されるオキサゾリウムイオンは、互いに独立して、R 1 が、水素、メチル基、エチル基、もしくはフェニル基であり、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 2 もしくは R 3 が、水素もしくはメチル基であることが特に好ましい。

30

【 0 0 6 8 】

式 1 7 および 1 8 で示される 1、2、4 - トリアゾリウムイオンは、互いに独立して、R 1 もしくは R 2 が、水素、メチル基、エチル基、もしくはフェニル基であり、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 3 が、水素、メチル基、もしくはフェニル基であることが特に好ましい。

【 0 0 6 9 】

式 1 9 および 2 0 で示される 1、2、3 - トリアゾリウムイオンは、互いに独立して、R 1 が、水素、メチル基、もしくはエチル基であり、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 2 もしくは R 3 が水素もしくはメチル基であり、または R 2 と R 3 が 1, 4 - ブタ - 1, 3 - ジエニレンであり、その他は水素であることが特に好ましい。

40

【 0 0 7 0 】

式 2 1 で示されるピロリジニウムイオンは、互いに独立して、R 1 および R 7 はアセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、R 2、R 3、R 4、および R 5 は水素であることが特に好ましい。

【 0 0 7 1 】

式 2 2 で示されるアンモニウムイオンは、互いに独立して、R 7 が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは n - ブチル基であり、および R 1、R 2、および R 3 が、メチ

50

ル基、エチル基、*n*-ブチル基、2-ヒドロキシエチル基、ベンジル基もしくはフェニル基であることが特に好ましい。

【0072】

式23で示されるホスホニウムイオンは、互いに独立して、R7が、アセチル基、メチル基、エチル基、もしくは*n*-ブチル基であり、およびR1、R2、およびR3が、フェニル基、フェノキシ基、エトキシ基、および*n*-ブトキシ基であることが特に好ましい。

これらの中で、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、ピリジニウムイオン、およびイミダゾリニウムイオンが好ましい。

【0073】

特に好ましいカチオンは、1,2-ジメチルピリジニウム、1-メチル-2-エチルピリジニウム、1-メチル-2-エチル-6-メチルピリジニウム、N-メチルピリジニウム、1-ブチル-2-メチルピリジニウム、1-ブチル-2-エチルピリジニウム、1-ブチル-2-エチル-6-メチルピリジニウム、*n*-ブチルピリジニウム、1-ブチル-4-メチルピリジニウム、1,3-ジメチルイミダゾリウム、1,2,3-トリメチルイミダゾリウム、1-*n*-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1,3,4,5-テトラメチルイミダゾリウム、1,3,4-トリメチルイミダゾリウム、2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、3,4-ジメチルイミダゾリウム、2-エチル-3,4-ジメチルイミダゾリウム、3-メチル-2-エチルイミダゾール、3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、3-ブチル-1-エチルイミダゾリウム、3-ブチル-1,2-ジメチルイミダゾリウム、1,3-ジ-*n*-ブチルイミダゾリウム、3-ブチル-1,4,5-トリメチルイミダゾリウム、3-ブチル-1,4-ジメチルイミダゾリウム、3-ブチル-2-メチルイミダゾリウム、1,3-ジブチル-2-メチルイミダゾリウム、3-ブチル-4-メチルイミダゾリウム、3-ブチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウム、および3-ブチル-2-エチルイミダゾリウム、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、1-デシル-3-メチルイミダゾリウムである。

1-ブチル-4-メチルピリジニウム、1-*n*-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、および1-*n*-ブチル-3-エチルイミダゾリウムは特に好ましい。

【0074】

考えられるアニオンは、原則としてすべてのアニオンである。

好ましいアニオンは、ハロゲン化物のF⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、アセテートCH₃COO⁻、トリフルオロアセテートCF₃COO⁻、トリフレートCF₃SO₃⁻、スルフェートSO₄²⁻、硫酸一水素HSO₄⁻、メチル硫酸CH₃OSO₃⁻、エチル硫酸C₂H₅OSO₃⁻、亜硫酸SO₃²⁻、亜硫酸一水素HSO₃⁻、塩化アルミニウムAlCl₄⁻、Al₂Cl₇⁻、Al₃Cl₁₀⁻、アルミニウムテトラブロミドAlBr₄⁻、亜硝酸NO₂⁻、硝酸根NO₃⁻、塩化銅CuCl₂⁻、リン酸PO₄³⁻、リン酸一水素HPO₄²⁻、リン酸二水素H₂PO₄⁻、炭酸根CO₃²⁻、重炭酸根HCO₃⁻である。

【0075】

テトラフルオロボレートBF₄⁻、ヘキサフルオロホスフェートPF₆⁻、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(CF₃SO₂)₂N⁻、トシレートp-CH₃C₆H₄SO₃⁻は特に好ましい。

【0076】

イオン性液体の中で、非常に特に好ましいものは、塩が、20以上のET(30)値、好ましくは30以上のET(30)値、特に好ましくは40以上のET(30)値を有するイオン性液体である。ET(30)値は、極性(polarity)の尺度であって、ET(30)値についてはC. Reichardt in Reichardt, Christian Solvent Effects in Organic Chemistry, Weinheim: VCH, 1979. - XI, (Monographs in Modern Chemistry; 3), ISBN 3-527-25793-4, page 241に説明されている。

10

20

30

40

50

【0077】

本発明の難揮発性流体は、ポリマーであってもよい。ここで、ポリマーは、いずれかの所望されるポリマー構造を有することができ、ホモポリマーとして、もしくは交互 (alternating)、ランダム (random) もしくは勾配 (gradient) 状のコポリマーとして、グラフト状 (graft)、コーム状 (comb) もしくはブロック状 (block) のコポリマーとして、直鎖状、分枝状、または超分岐高分子状であることが好ましく、ホモポリマーとして、もしくは交互 (alternating)、ランダム (random) もしくは勾配 (gradient) 状のコポリマーとして超分岐したものが特に好ましい。超分岐高分子 (hyperbranched polymer) は、Kim, Y. H. (Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36, 1685) および Hult, A., Johansson, M., Malmstroem, E. (Advances in Polymer Science, 1999, 143) および / もしくは Arlt et al. (DE 10160518 A1) によって定義される意味であると理解されたい。使用されるポリマーは、好ましくは $800\text{ g/mol} \sim 500000\text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $1000\text{ g/mol} \sim 50000\text{ g/mol}$ のモル質量を有しており、おおよび官能基として、Lehrbuch der Organischen Chemie (H. Beyer and W. Walter; S. Hirzel Verlag Stuttgart, 21st edition; 1988) に記載されている基、好ましくは、OH基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、メルカプト基、もしくはニトロ基を単独でもしくは隣接して有することができる。使用されるポリマーは、特に、Lehrbuch der Organischen Chemie (H. Beyer and W. Walter; S. Hirzel Verlag Stuttgart, 21st edition; 1988) および / もしくは DE 10160518 A1 に記載されたポリマー、好ましくは、ポリエーテル基、鎖式ポリエステル基、ポリグリセロール基、ポリフェニレン基、ポリプロピレンイミン、ポリアミドアミン、もしくはポリ(メチルアルコール)アクリル酸誘導体から選択することができ、単独であっても混合物であっても用いることができる。

【0078】

難揮発性流体は、1種もしくはそれ以上のイオン性液体と1種もしくはそれ以上のポリマーとの混合物、もしくは1種もしくはそれ以上のポリマーと1種もしくはそれ以上の難揮発性流体との混合物であってもよい。

【0079】

難揮発性流体を含む吸収材料もしくはエマルジョンもしくは懸濁液も考えられる。例えば、表面上で混ぜられる(または汚染される(contaminated))流動性の、例えば粉体状もしくは粒状の固体を扱うこともできる。

【0080】

本発明の方法によって分離されるべき揮発性液体は、考えられている蒸留において、いずれも流体(特に、液体もしくは液化ガスもしくは永久ガス)であって、それらが分離されるべき難揮発性流体と比べてより高い分配係数 y_i / x_i を有している。

【0081】

本発明の精製方法において分離されるべき揮発性成分は、例えば、

- 芳香族および鎖式炭化水素、
- 炭素数 1 ~ 12、好ましくは 2 ~ 10 を有するアルカンおよびアルケン、
- ケトン、
- アミドおよび酸、好ましくはカルボン酸、
- アルコール、アセテート、エーテル、
- 硫化物、
- ハロ炭化水素化合物、
- フラン、
- 上記の種の環式化合物、

10

20

30

40

50

- 水

などであってよいが、これらに限定されない。

【0082】

本発明の方法において使用する助剤は、考えられている蒸留において、いずれも流体であって、それらが混合される難揮発性流体と比べてより高い分配係数 y_i / x_i を有しているが、同時に、分離されるべき 1 もしくはそれ以上の揮発性成分の分配係数と比べて、通常はより低い分配係数を有するものであってよい。

【0083】

本発明の方法の好ましい態様例において、本発明の方法の中で使用する助剤は化学的に実質的に不活性である。しかしながら、使用するタイプに応じて、組み合わせられた分離方法において使用し / 再使用して、使用する / 再使用される時に、組み合わせられる化学反応において作用するおよび / もしくは分離される流体の活動度係数 (activity coefficient) に有利に影響する他の助剤も使用することができる。

【0084】

用いられる助剤と、分離されるべき成分 A および B の化学的構造に関しては、それらが十分な熱的安定性を有すること、ならびに、分圧および蒸気圧について本明細書の他の部分で必要とされる特性を有することを条件として、一般的な限定はない。好ましい化学物質は、教科書および / もしくは化学に関する参考資料および / もしくはエンジニアリング科学から知られている物質、特に、以下の文献: 「Lehrbuch der Organischen Chemie」(有機化学の教科書) ISBN 3777604380, 「Lehrbuch der Organischen Chemie」(有機化学の教科書) ISBN 3527260676, 「Lehrbuch der Anorganischen Chemie」(無機化学の教科書) ISBN 3110075113 および 「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry」ISSN 14356007、Beilstein、Gmelin、DE 10136614、EP 1372807 および DE 10160518 の 1 もしくはそれ以上に名称または群が記載されているすべての化学物質である。その他の考えられる助剤には、精留の間に、例えば熱分解または化学反応によって、必要とされる特性を発現する物質 (例えば、塔底温度にて、一定の塔底圧力をもたらす、より揮発性の助剤を生成させる難揮発性の助剤) がある。

【0085】

本発明によれば、精留 (rectification) とは、還流下における多段蒸留 (multi-stage distillation) を意味すると理解される。精留塔の重要な要素は、塔底において上昇する蒸気ストリームが形成されるエバポレータ、および塔頂において降下する液体ストリームが形成されるコンデンサである。上昇する蒸気ストリームと降下する液体ストリームとは、塔内部にて激しく接触させられる。精留領域およびストリッピング領域を使用することによって、このようにして形成された向流は、精留塔の塔頂部および塔底部におけるストリームの組成を精留塔高さおよび還流比のパラメータを利用することによって、広い範囲内で調節することができる。常套の精留塔内で実行されることとは別に、好適に接続された機械および装置内で精留を実施することもできる。ここで、多段精留 (multi-stage rectification) とは、1 もしくはそれ以上の平衡段および部分的コンデンサ (または分縮器 (partial condenser)) が存在するか、または 2 もしくはそれ以上の平衡段および全体的コンデンサ (または全縮器 (total condenser)) が存在する系であると考えられる。ここで、平衡段とは、熱力学的平衡をほぼ達成することができるよう操作することができる塔または容器の一部であってよい。

【0086】

本発明は、特別な添加剤として難揮発性流体が使用される分離方法にも関し、特別な添加剤として使用される難揮発性流体が、本発明の方法によって、1 もしくはそれ以上の付随するプロセス、例えば前のプロセス、中間のプロセスおよび / もしくは後のプロセスにおいて、揮発性不純物から分離されることを特徴とする。

【 0 0 8 7 】

好ましい分離の方法は、流体が互いに分離される方法、特に好ましくは抽出精留もしくは液 - 液抽出もしくは膜分離方法によって分離される方法、更に特に好ましくは抽出精留によって分離される方法である。抽出精留とは、[St i c h l m a i r , S . および F a i r , J . 、 D I s t i l l a t i o n 、 I S B N 0 - 4 7 1 - 2 5 2 4 1 - 7 、 2 4 1 ページ以降] に記載されているような分離方法であると理解される。しかしながら、上述した添加溶剤の延長で、この発明に関して、「添加溶剤 (e n t r a i n e r) 」とは純粋な形態でまたは混合物として存在し得る難揮発性流体であると理解される。

【 0 0 8 8 】

液 - 液抽出は、[S a t t l e r , K . 、 T h e r m i s c h e T r e n n v e r f a h r e n (T h e r m a l s e p a r a t i o n m e t h o d s) 、 I S B N 3 - 5 2 7 - 2 8 6 3 6 - 5 、 C h a p t e r 6] に説明されている。しかしながら、上述した溶媒の延長で、この発明に関して、「溶媒 (s o l v e n t) 」とは、純粋な形態でまたは混合物として存在し得る難揮発性流体であると理解される。

【 0 0 8 9 】

本発明の分離方法において用いることができる膜分離方法 (M e m b r a n e m e t h o d s) は、M e m b r a n e v e r f a h r e n [M e m b r a n e M e t h o d s] 、 T . M e l i n a n d r . R a u t e n b a c h , s p r i n g e r - v e r l a g , 2 0 0 4 に記載されている。

【 0 0 9 0 】

本発明の方法の好ましい態様例において、助剤は、精製された難揮発性流体と共に、連続的にまたはバッチ式にて、分離方法の中に再導入することができ；運転プロセスの中への成分を連続的にリサイクルすることがここでは好ましい。連続的に操作される方法の中へ連続的にリサイクルすることが特に好ましい。

【 0 0 9 1 】

本発明の方法の特に好ましい態様例において、分離される成分の分離係数 (s e p a r a t i o n f a c t o r) を、それが 1 と異なるように変化させるという点で、助剤は分離をさらにサポートしている。

【 0 0 9 2 】

本発明の分離方法において分離される混合物は、特許請求の範囲の請求項 4 ~ 9 に記載するように、以下に記載するものから選択することができるが、これらに限定されるものではない：

- 「より易揮発性 (m o r e r e a d i l y v o l a t i l e) 」であると上記規定される物質の 1 種もしくは 2 種もしくはそれ以上、および所望の数のその他の物質を含む混合物；
- 環、炭化水素基を含む芳香族化合物および脂肪族化合物を含んでなる混合物、
- 炭素原子数 3 ~ 1 2 、好ましくは炭素原子数 4 ~ 1 0 のアルカンおよびアルケンを含む混合物、
- ケトンおよび脂環式化合物を含んでいる混合物、
- アミドおよび酸、好ましくはカルボン酸を含んでいる混合物、
- アルコールおよびアルカンを含んでいる混合物、
- アルコールおよび芳香族化合物を含んでいる混合物、
- ケトンおよびアルコールを含んでいる混合物、
- アセテートおよびケトンを含んでいる混合物、
- エーテルおよびアルカンを含んでいる混合物、
- エーテルおよびアルケンを含んでいる混合物、
- 硫化物およびケトンを含んでいる混合物、
- ハロ炭化水素化合物およびケトンを含んでいる混合物、
- 環状ケトンおよび環状アルコールを含んでいる混合物、
- 水に加えて、1 から 1 2 までの炭素原子、好ましくは 1 ~ 8 までの炭素原子、特に好ましくは 1 ~ 5 までの炭素原子を有するアルコール、有機酸好ましくはアルカール酸、ケ

10

20

30

40

50

トン、フランを含む系。

【0093】

本発明は、少なくとも1種の難揮発性流体が存在する化学反応に関し、本発明の精製方法を用いて、少なくとも1つの関連するプロセス工程において、揮発性の成分から難揮発性流体が分離されることを特徴とする。

【0094】

化学反応とは、例えば、「Ionic Liquids in Synthesis」(P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH, ISBN 3-527-30515-7)において説明されているような意味であると理解されるが、これに限定されるものではない。本発明の化学反応の可能な態様例において、使用する助剤は化学的に実質的に不活性である。本発明の化学反応の好ましい態様例において、本発明の助剤は、例えば出発物質、中間体、生成物、(共)溶媒、可溶化剤および/もしくは触媒として、好ましくは出発物質、生成物、(共)溶媒、もしくは可溶化剤として、特に好ましくは出発物質、(共)溶媒、もしくは可溶化剤として、化学反応において更に機能を果たすことができる。

10

【0095】

本発明は、少なくとも1種の難揮発性流体、特にイオン性液体および/もしくはポリマーが、安定化剤(stabilizer)として用いられ、それらは本発明の精製の方法によって、少なくとも1つの関連するプロセス工程において、揮発性の成分から分離されることを特徴とする方法にも関する。

20

【0096】

更に、本発明は、少なくとも1種の難揮発性流体、特にイオン性液体および/もしくはポリマーが、潤滑剤(lubricants)として用いられ、それらは本発明の精製の方法によって、少なくとも1つの関連するプロセス工程において、揮発性の成分から分離されることを特徴とする方法にも関する。

【0097】

本発明はまた、本発明の分離方法、本発明の化学反応および/もしくは本発明の方法によって得られる生成物にも関する。

【0098】

以下の実施例を参照して、本発明についてより詳細に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

30

【0099】

表1は、イオン性液体(IL)[bmim][PF₆]に関連して測定された物理データを示している。

表2は、Aspen Plus(登録商標)におけるNRTLモデルについてのパラメータを示している。

表3は、図2からの例によって説明されるプロセスの算出された流量を示している。

数式1は、Aspen Plus(登録商標):(バージョン11.1.1)に用いられた形態の、H. RenonおよびJ. M. Prausnitz(AIChE Journal 14、1968年、135ページ)のNRTL活動度係数モデルによる活動度係数を計算するための式である。

40

【0100】

(実施例)

図2に模式的に示すようなプロセスについて検討する。イオン性液体の1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロホスフェート[bmim][PF₆]を、蒸留塔にてシクロヘキサンとベンゼンとの共沸混合物を分離するために、抽出精留の添加溶剤(entrainer)として用いた。

【0101】

抽出精留塔内で塔頂生成物のシクロヘキサンを分離した後、本発明の方法の助剤としてp-ジクロロベンゼン(p-DCB)を使用して、精留によって第2の精留塔内で、リサ

50

イクルされる添加溶剤を、ベンゼンから分離する。抽出蒸留において少量の p - D C B は問題を示さないのので、p - D C B はイオン性液体と共に循環（またはリサイクル）させた。難揮発性流体である [b m i m] [P F ₆] からの、工業的に使用可能な方法で要求されるのと同程度に完全なベンゼンの分離が、蒸留によって初めて可能となった。

【 0 1 0 2 】

この実施例では、プロセスパラメータとして、以下のものが選ばれた。

分離すべき混合物：0.9 トン / 時のベンゼン + 0.1 トン / 時のシクロヘキサン、

精留塔 1 のための分離助剤：1.5 トン / 時の [b m i m] [P F ₆]、0.1 トン / 時の p - ジクロロベンゼン、

精留塔 1：27 段のトレイ、フィード：14 段目トレイ、添加溶剤の添加：3 段目のトレイ、800 ~ 815 m b a r、還流 = 0.25 トン / 時、

精留塔 2：18 段のトレイ、フィード：11 段目トレイ、150 ~ 160 m b a r、還流 = 0.45 t / 時。

【 0 1 0 3 】

プロセスシミュレータ A s p e n P l u s（登録商標）を用いて実行したシミュレーション計算によって、プロセスにおける質量流量が得られた。イオン性液体の必要とされる特性、例えば、無限希釈におけるイオン性液体中の助剤、および分離されるべき成分の活動度係数、または種々の温度における密度などは、A s p e n P l u s（登録商標）データベースにも、入手可能な文献にも存在しなかったが、発明者らの測定によって決定されて、表 1 に記載した。密度はピクノメータ（pyknometer）によって求め、活動度係数は、Heintz, D. Kulikov, S. Verevkin in J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 1526 - 1529 およびそこに記載されているソースと同系列の逆相ガスクロマトグラフィーによって求めた。

【 0 1 0 4 】

A s p e n P l u s（登録商標）における平衡のシミュレーションのために、（上述した）NRTL 活動度係数モデルを使用し、パラメータを表 2 に示した。単純化のために、イオン性液体の密度が温度に対してリニアであること、およびイオン性液体中の無限希釈における活動度係数が温度に対して独立であることを仮定する。

【 0 1 0 5 】

表 3 は、このプロセスのストリームの特性を示している：使用したシクロヘキサンの 99.74% が、99.77 重量%の純度で抽出精留塔（精留塔 1）の頭頂部から排出された。このストリームは、わずかに 0.2 重量%のベンゼンと、0.03% 重量の不純物としての p - D C B を含んでいた。使用したベンゼンの 99.98% は、精留塔（精留塔 2）の頭頂部で回復されたが、わずかに 0.03 重量%のシクロヘキサンによって汚染されていた。イオン性液体は、p - D C B と共に、精留塔の塔底から排出され、抽出精留塔へリサイクルされた。p - D C B の蒸気圧が低いので、シクロヘキサン中の p - D C B 汚染を 0.03 重量%に保持するためには、添加溶剤の供給の上方の 3 つのトレイで十分である。助剤 p - D C B の少量のロス、少量の p - D C B が精留塔 1 の塔頂生成物に混入することによって生じるのであるが、精留塔 1 の添加溶剤供給に 0.03 k g / 時の新鮮な p - D C B を連続的に供給することによって補償される。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

温度 (°C)	20	110	169.6
イオン性液体密度 (kg/m ³)	1376	1303	1253

	シクロヘキサン	ベンゼン	p-ジクロロベンゼン
イオン性液体の無限希釈における活動度係数 (100°C)	17.9	1.87	4.35

10

【0107】

【表 2】

成分 i	シクロヘキサン	p-DCB	ベンゼン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	p-DCB
成分 j	ベンゼン	ベンゼン	イオン性液体	p-DCB	イオン性液体	イオン性液体
a _{ij}	0	0	40	0	4	40
a _{ji}	0	0	0.57	0	1.6495	1.5504
b _{ij}	-43.3406	273.0688	0	0	0	0
b _{ji}	182.7545	-315.3037	0	0	0	0
α _{ij}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

20

【0108】

【表 3】

	塔 1 フィード	塔 1 添加溶剤	塔 1 塔頂生成物	塔 1 塔底生成物	塔 2 塔頂生成物
図 2 の ストリー ム	A+B	E+H	A	B+E+H	B
温度(°C)	71.7	47.5	73.3	85.3	28.4
圧力(バー)	0.82	1.2	0.8	0.815	0.15
[bmim][PF ₆] (E) (kg/時)	0	1500	0	1500	0
p-DCB(H) (kg/時)	0	99.97 (*)	0.03	99.94	0
シクロヘキサン (A) (kg/時)	100	0	99.74	0.26	0.26
ベンゼン(B) (kg/時)	900	0.3	0.2	900.1	899.8

30

40

(*) 0.03 kg / 時の新鮮な p - DCB を含む

【0109】

【数 1】

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

式中、 $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ および $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ および $\tau_{ii} = 0$.

[式中、Tは温度(ケルビン)である。 x_i は、成分*i*のモル分率である。 τ_{ij} 、 a_{ij} および b_{ij} は適応可能なモデルパラメータである。 α_{ij} および G_{ij} は上記の式によって定義される補助パラメータである。 γ_i は、成分*i*の活動度係数である。]

【0 1 1 0】

実際の適用における限界の結果として、理論的な計算からあまり重要でない逸脱は、可能である。

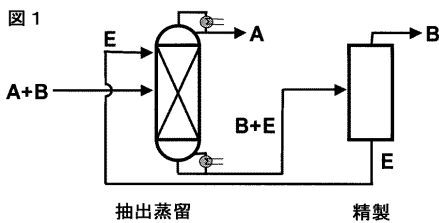
【図面の簡単な説明】

【0 1 1 1】

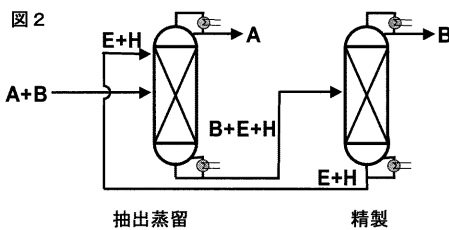
【図 1】図 1 は、添加溶剤「E」を用いて、精製およびリサイクルすることによって混合物 A + B を分離する抽出精留の模式図を示している。

【図 2】図 2 は、添加溶剤「E」を用いて、精製およびリサイクルすることによって混合物 A + B を分離する抽出精留であって、同様にリサイクルされる助剤「H」を加えて行う抽出精留の模式図を示している。

【図 1】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01D3/34 C07C7/08	B01D3/36	B01D3/40 C07C7/05 C07C7/06
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) B01D B01B C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	THEODOR GREWER: "Trennung von Chlorwasserstoff und Wasser durch extraktive Destillation mit Schwefelsäure" CHEMIE INGENIEUR TECHNIK - CIT, vol. 43, no. 11, June 1971 (1971-06), pages 655-658, XP002385737 the whole document	1-10
X	DE 36 13 975 A1 (BAYER AG) 29 October 1987 (1987-10-29) column 4, line 34 - line 54; claims; figure 1; examples	1-10
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 June 2006		Date of mailing of the international search report 12/07/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fourgeaud, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002553

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GARCIA VILLALUENGA J P ET AL: "A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 169, no. 2, May 2000 (2000-05), pages 159-174, XP004191967 ISSN: 0376-7388 page 164; figures 4,5	1-10
X	US 3 689 375 A (HIDEO FURUKAWA ET AL) 5 September 1972 (1972-09-05)	10
A	column 4, line 16 - line 29; claims	1-9
A	US 4 726 894 A (RYSKAMP ET AL) 23 February 1988 (1988-02-23) the whole document	1-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 165348 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 24 June 1997 (1997-06-24)	10
A	abstract	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/002553

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3613975	A1	29-10-1987	EP 0242778 A1	28-10-1987
			JP 62255437 A	07-11-1987
			US 4874473 A	17-10-1989
US 3689375	A	05-09-1972	CA 943096 A1	05-03-1974
			DE 2027833 A1	17-12-1970
			GB 1306418 A	14-02-1973
			JP 54024982 B	24-08-1979
			NL 7008290 A	08-12-1970
US 4726894	A	23-02-1988	NONE	
JP 09165348	A	24-06-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/002553

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. B01D3/34 C07C7/08	B01D3/36 B01D3/40	C07C7/05 C07C7/06
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01D B01B C07C		
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, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	THEODOR GREWER: "Trennung von Chlorwasserstoff und Wasser durch extraktive Destillation mit Schwefelsäure" CHEMIE INGENIEUR TECHNIK - CIT, Bd. 43, Nr. 11; Juni 1971 (1971-06), Seiten 655-658, XP002385737 das ganze Dokument	1-10
X	DE 36 13 975 A1 (BAYER AG) 29. Oktober 1987 (1987-10-29) Spalte 4, Zeile 34 - Zeile 54; Ansprüche; Abbildung 1; Beispiele	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Juni 2006		12/07/2006
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Fourgeaud, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/002553

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GARCIA VILLALUENGA J P ET AL: "A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 169, Nr. 2, Mai 2000 (2000-05), Seiten 159-174, XP004191967 ISSN: 0376-7388 Seite 164; Abbildungen 4,5	1-10
X	US 3 689 375 A (HIDEO FURUKAWA ET AL) 5. September 1972 (1972-09-05)	10
A	Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 29; Ansprüche	1-9
A	US 4 726 894 A (RYSKAMP ET AL) 23. Februar 1988 (1988-02-23) das ganze Dokument	1-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 165348 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 24. Juni 1997 (1997-06-24)	10
A	Zusammenfassung	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/002553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3613975	A1	29-10-1987	EP	0242778 A1	28-10-1987
			JP	62255437 A	07-11-1987
			US	4874473 A	17-10-1989
US 3689375	A	05-09-1972	CA	943096 A1	05-03-1974
			DE	2027833 A1	17-12-1970
			GB	1306418 A	14-02-1973
			JP	54024982 B	24-08-1979
			NL	7008290 A	08-12-1970
US 4726894	A	23-02-1988	KEINE		
JP 09165348	A	24-06-1997	KEINE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ゲルハルト・ルフエルト

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 7 レーフエルクーゼン、ヘーファー・ヴェーク 5 2 番

(72)発明者 オリヴァー・プフォール

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、ボニファティウスシュトラッセ 2 番

(72)発明者 マルクス・グリュン

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、ベンローデシュトラッセ 1 2 9 番

F ターム(参考) 4D076 AA16 AA22 AA24 BB10 BB23 FA12 FA19 GA02 JA03

4H006 AA02 AD13 BD60 BD84