

(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
21. Oktober 2010 (21.10.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/119018 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22B 7/00 (2006.01) **C23G 5/02** (2006.01)
C22B 21/00 (2006.01) **C25D 21/18** (2006.01)
C25C 3/06 (2006.01) **C25D 3/44** (2006.01)
C25C 3/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/054787

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2010 (13.04.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09158004.3 16. April 2009 (16.04.2009) 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): **ALEMANY, Aurelie** [FR/DE]; Mainzer Str. 31, 50678 Köln (DE). **MAL-KOWSKY, Itamar Michael** [DE/DE]; Taubengasse 41, 67454 Haßloch (DE).

(74) Anwalt: **BÜCHEL, Edwin**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, 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: REMOVAL OF METALLIC SALT-CONTAINING IONIC FLUIDS FROM SURFACE-TREATED WORK PIECES AND RECYCLING OF SAID FLUIDS

(54) Bezeichnung : ENTFERNUNG UND RECYCLING METALLSALZ-HALTIGER IONISCHER FLÜSSIGKEITEN VON OBERFLÄCHENBEHANDELTEN WERKSTÜCKEN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for removing residue of a metallic salt-containing ionic fluid from a work piece, comprising the step of (a) treating at least part of the work piece surface with a treatment agent containing a metallic salt-free ionic fluid and/or an organic solvent, wherein the organic solvent is optionally a halogenated hydrocarbon or a mixture of two or more such hydrocarbons. The residue of the metallic salt-containing ionic fluid on the work piece may originate from an electrolyte bath and is, for example, EMIMClx1.5 AlCl3 (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride containing aluminum chloride for the galvanic coating of metal work pieces with aluminum). After treating the work piece surface with an organic solvent (heptane, toluene, decalin, and the like), the lower phase located in the wash bath is returned from EMIMClx1.5 AlCl3 to the electrolyte bath by phase separation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Rückständen einer Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit von einem Werkstück den Schritt enthaltend (a) Behandeln zumindest eines Teils der Werkstückoberfläche mit einem Behandlungsmittel enthaltend eine Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit und/oder ein organisches Lösemittel, wobei das organische Lösemittel ein gegebenenfalls halogenierter Kohlenwasserstoff oder eine Mischung aus zwei oder mehr solcher Kohlenwasserstoffe ist. Der Rückstand der Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit auf dem Werkstück kann aus einem Elektrolytbad stammen, und ist z.B. EMIMClx1.5 AlCl3 (Aluminiumchlorid-haltigen 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid zum galvanischen Beschichten von Metallwerkstücken mit aluminium). Nach Behandlung der Werkstückoberfläche mit einem organischen Lösemittel (Heptan, Toluol, Decalin usw.) wird die im Waschbad befindliche untere Phase aus EMIMClx1.5 AlCl3 durch Phasentrennung in das Elektrolytbad zurückgeführt.



WO 2010/119018 A1

ENTFERNUNG UND RECYCLING METALLSALZ-HALTIGER IONISCHER FLÜSSIGKEITEN VON OBERFLÄCHENBEHANDELTEN WERKSTÜCKEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Entfernen von Rückständen einer Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit von einem Werkstück.

Ionische Flüssigkeiten sind im Stand der Technik bekannt. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie Salze darstellen, die jedoch einen Schmelzpunkt bei vergleichsweise geringen Temperaturen, üblicherweise von weniger als 200°C, meist weniger als 150°C und insbesondere weniger als 100°C aufweisen. Diese werden beispielsweise bei der Elektroabscheidung von Metallen, aber auch bei der galvanischen Abscheidung als Elektrolyt beziehungsweise als Lösemittel eingesetzt.

In US-B 6,881,321 wird beispielsweise die Elektroabscheidung von Metallen mit Hilfe ionischer Flüssigkeit beschrieben.

Speziell die Elektroabscheidung von Aluminium auf Magnesiumlegierungen in Aluminiumchlorid-1-ethyl-3-methylimidazoliumchlorid als ionischer Flüssigkeit wird von J.-K. Chang et al., *Electrochemistry Communications* 9 (2007), 1602-1606 beschrieben.

Verfahren zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten sind aus WO-A 2009/007 440 bekannt.

Nach Durchführung der Elektroabscheidung wird in dem oben genannten Stand der Technik das Werkstück mit Wasser oder Lösemitteln wie Methanol oder Acetonitril gewaschen, um anhaftende ionische Flüssigkeit zu entfernen. Diese enthält typischerweise Aluminiumchlorid als Metallsalz, da das daraus gebildete Adukt mit der ionischen Flüssigkeit sich als besonders vorteilhaft bei der galvanischen oder elektrochemischen Abscheidung bewährt hat.

Die oben genannten Flüssigkeiten sind jedoch nachteilig, da diese zum Auswaschen der Metallsalzkomponente aus der ionischen Flüssigkeit führen, so dass eine Verarmung des Salzes in der ionischen Flüssigkeit erfolgt. Ein Recycling der ionischen Flüssigkeit wird daher negativ beeinträchtigt. Weiterhin kann das Metallsalz in der ionischen Flüssigkeit hydrolysieren, wobei unter Umständen korrosive Dämpfe, wie beispielsweise Chlorwasserstoffgas freigesetzt werden können.

Schließlich kann auch eine Korrosion des Werkstückes erfolgen.

Es besteht daher ein Bedarf an geeigneten Flüssigkeiten zum Entfernen Metallsalz-haltiger ionischer Flüssigkeiten, die an Oberflächen von Werkstücken haften, insbesondere nachdem die Werkstücke einer elektrochemischen oder galvanischen Abscheidung unterzogen wurden.

5

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt somit darin, alternative Verfahren zum Entfernen von Rückständen einer Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile zumindest teilweise nicht aufweisen.

10 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Entfernen von Rückständen einer Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit von einem Werkstück den Schritt enthaltend

(a) Behandeln zumindest eines Teils der Werkstückoberfläche mit einem Behandlungsmittel enthaltend eine Metallsalz-freie ionischen Flüssigkeit und/oder ein organisches Lösemittel, wobei das organische Lösemittel ein gegebenenfalls halogenerter Kohlenwasserstoff oder eine Mischung aus zwei oder mehr solcher Kohlenwasserstoffe ist.

20 Es hat sich nämlich gezeigt, dass das Behandeln zumindest eines Teils der Oberfläche des Werkstücks, ein Entfernen der Rückstände unter zumindest teilweise Vermeidens der oben genannten Nachteile ermöglicht, wobei das Behandlungsmittel eine Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit darstellt. Darüber hinaus kann das Behandlungsmittel ein gegebenenfalls halogenerter Kohlenwasserstoff oder eine Mischung aus zwei oder mehr solcher Kohlenwasserstoffe darstellen. Es können auch beide Behandlungsmittel gleichzeitig oder sukzessive bei der Behandlung eingesetzt werden. Das Behandlungsmittel kann die Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit und/oder das organische Lösemittel enthalten oder aus einem oder beiden Flüssigkeiten bestehen.

30 Ionische Flüssigkeiten sind im Stand der Technik bekannt. Diese werden beispielsweise in DE-A 10 2005 017 733 beschrieben.

Bevorzugte ionische Flüssigkeiten enthalten zumindest eine organische Verbindung als Kation, ganz besonders bevorzugt enthalten sie ausschließlich organische Verbindungen als Kationen.

35

Geeignete organische Kationen sind insbesondere organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Stickstoff, Schwefel oder Phosphor, besonders bevorzugt handelt es sich um organische Verbindungen mit einer kationischen Gruppe ausgewählt aus einer Ammoniumgruppe, einer Oxoniumgruppe, einer Sulfoniumgruppe oder einer Phosphoniumgruppe.

40

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei den ionischen Flüssigkeiten um Salze mit Ammoniumkationen, worunter hier Verbindungen mit lokalisierter positiver Ladung am Stickstoffatom, z. B. bei vierbindigem Stickstoff oder auch dreibindigem Stickstoff mit einer Doppelbindung in nicht-aromatischen Ringsystemen, oder aromatische Verbindungen mit delokalisierter positiver Ladung und mindestens einem, vorzugsweise einem oder zwei Stickstoffatomen im Ringsystem verstanden werden.

Besonders bevorzugte organische Kationen enthalten ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem mit ein oder zwei Stickstoffatomen als Bestandteil des Ringsystems.

Als Kationen in Betracht kommen z. B. Pyridiniumkationen, Pyridaziniumkationen, Pyrimidiniumkationen, Pyraziniumkationen, Imidazoliumkationen, Pyrazoliumkationen, Pyrazoliniumkationen, Imidazoliniumkationen, Thiazoliumkationen, Triazoliumkationen, Pyrrolidiniumkationen und Imidazolidinium. Diese Kationen sind z. B. in WO 2005/113702 aufgeführt.

Es ist daher bevorzugt, dass die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit und/oder die Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit mindestens ein Kation enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der Kationen bestehend aus Pyridiniumkationen, Pyridaziniumkationen, Pyrimidiniumkationen, Pyraziniumkationen, Imidazoliumkationen, Pyrazoliumkationen, Pyrazoliniumkationen, Imidazoliniumkationen, Thiazoliumkationen, Triazoliumkationen, Pyrrolidiniumkationen und Imidazolidiniumkationen.

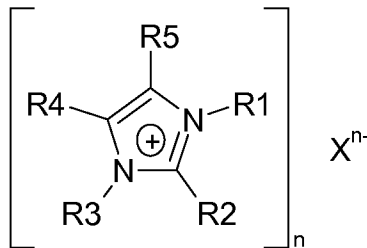
Soweit es für eine positive Ladung am Stickstoffatom oder im aromatischen Ringsystem notwendig ist, sind die Stickstoffatome jeweils durch eine organische Gruppen mit im Allgemeinen nicht mehr als 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere eine C1 bis C16 Alkylgruppe, insbesondere 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 Ammoniumkationen sind die Imidazoliumkationen, Pyrimidiniumkationen und Pyrazoliumkationen, worunter alle Verbindungen mit einem Imidazolium-, Pyridinium- oder Pyrazolium-Ringsystem und gegebenenfalls beliebigen Substituenten an den Kohlenstoff- und/oder Stickstoffatomen des Ringsystems verstanden werden.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Imidazoliumkation.

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich um Imidazoliumverbindungen, besonders bevorzugt um Imidazoliumverbindungen der Formel



5 worin

R1 und R3 unabhängig voneinander für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen

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

X für ein Anion steht, und

15 n für 1, 2 oder 3 steht.

R1 und R3 stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für eine organische Gruppe, die 1 bis 10 C-Atome enthält. Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Kohlenwasserstoffgruppe, welche keine weiteren Heteroatome aufweist, z.B. um eine gesättigte oder ungesättigte aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe, welche sowohl aromatische als auch aliphatische Bestandteile aufweist. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um eine C1 bis C10 Alkylgruppe, eine C1 bis C10 Alkenylgruppe, z.B. eine Allylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Benzylgruppe. Insbesondere handelt es sich um eine C1 bis C4 Alkylgruppe, z.B. eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, i-Propylgruppe oder n-Butylgruppe.

R2, R4 und R5 stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für ein H-Atom oder für eine organische Gruppe, die 1 bis 10 C-Atome enthält. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R2, R4 und R5 um ein H-Atom oder um eine Kohlenwasserstoffgruppe, welche keine weiteren Heteroatome aufweist, z.B. um eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe, welche sowohl aromatische als auch aliphatische Bestandteile aufweist. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um ein H-Atom oder eine C1 bis C10 Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe. Insbesondere handelt es sich um ein H-Atom oder eine C1 bis C4 Alkylgruppe, z.B. eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, i-Propylgruppe oder n-Butylgruppe.

Die Variable n steht vorzugsweise für 1.

Bei dem Anion kann es sich um ein organisches oder anorganisches Anion handeln. Besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten bestehen ausschließlich aus dem Salz eines organischen Kations mit einem der unten genannten Anionen. Als Anionen sind entsprechend prinzipiell alle Anionen einsetzbar, welche in Verbindung mit dem Kation zu einer ionischen Flüssigkeit führen.

Das Anion der ionischen Flüssigkeit ist beispielsweise ausgewählt aus

10

- der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen der Formel:
 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , BCl_4^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^-
- der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate der allgemeinen Formel:
 SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $R^aOSO_3^-$, $R^aSO_3^-$

15

- der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formel
 PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $R^aPO_4^{2-}$, $HR^aPO_4^-$, $R^aR^bPO_4^-$
- der Gruppe der Phosphonate und Phosphinate der allgemeinen Formel:
 $R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_2^-$, $R^aR^bPO_3^-$

20

- der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formel:
 PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$, $R^aPO_3^{2-}$, $R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_3^-$
- der Gruppe der Phosphonite und Phosphinite der allgemeinen Formel:
 $R^aR^bPO_2^-$, $R^aHPO_2^-$, $R^aR^bPO^-$, R^aHPO^-
- der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel:
 R^aCOO^-

25

- der Gruppe der Borate der allgemeinen Formel:
 BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , $H_2BO_3^-$, $R^aR^bBO_3^-$, $R^aHBO_3^-$, $R^aBO_3^{2-}$, $B(OR^a)(OR^b)(OR^c)(OR^d)^-$, $B(HSO_4)^-$, $B(R^aSO_4)^-$

- der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formel:
 $R^aBO_2^{2-}$, $R^aR^bBO^-$

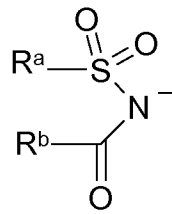
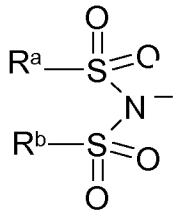
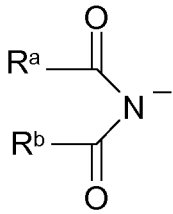
30

- der Gruppe der Carbonate und Kohlensäureester der allgemeinen Formel:
 HCO_3^- , CO_3^{2-} , $R^aCO_3^-$
- der Gruppe der Silikate und Kieselsäuresäureester der allgemeinen Formel:
 SiO_4^{4-} , $HSiO_4^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$, $R^aSiO_4^{3-}$, $R^aR^bSiO_4^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO_4^-$, $HR^aSiO_4^{2-}$, $H_2R^aSiO_4^-$, $HR^aR^bSiO_4^-$

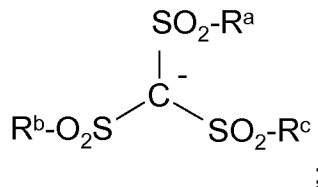
35

- der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formel:
 $R^aSiO_3^{3-}$, $R^aR^bSiO_2^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO^-$, $R^aR^bR^cSiO_3^-$, $R^aR^bR^cSiO_2^-$, $R^aR^bSiO_3^{2-}$
- der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide und Sulfonylimide der allgemeinen Formel:

40



- der Gruppe der Methide der allgemeinen Formel:



5

- der Gruppe der Alkoxide und Aryloxide der allgemeinen Formeln:
 R^aO^- ;
- der Gruppe der Sulfide, Hydrogensulfide, Polysulfide, Hydrogenpolysulfide und Thio-
late der allgemeinen Formeln:
 S^{2-} , HS^- , $[\text{S}_v]^{2-}$, $[\text{HS}_v]^-$, $[\text{R}^a\text{S}]$,
wobei v eine ganze positive Zahl von 2 bis 10 ist;

10

Darin bedeuten R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1 - C_{30} -
Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht-benachbarte Sauerstoff- und/oder
Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen
unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsglied-
rigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei
zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebe-
nenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder
mehrere unsubstituierte oder substituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden kön-
nen, wobei die genannten Reste jeweils zusätzlich durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl,
Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

20

Darin sind gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halo-
gen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl beispielsweise Methyl,
Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-
Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 1,1-
Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, α,α -
Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-
Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-
Methoxycarbonyl-ethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-

30

(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl.

Gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht-benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl sind beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxapentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Hydroxy-4-oxaheptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxatetradecyl, 5-Methoxy-3-oxapentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Methoxy-4-oxaheptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Methoxy-5-oxanonyl, 14-Methoxy-5,10-oxatetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxapentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Ethoxy-4-oxaheptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxanonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxatetradecyl.

Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam beispielsweise als anellierter Baustein 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen bedeuten.

Die Anzahl der nicht-benachbarten Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist grundsätzlich nicht beschränkt, bzw. beschränkt sich automatisch durch die Größe des Rests oder des Ringbausteins. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem jeweiligen Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 oder ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3. Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein, bevorzugt mindestens zwei Kohlenstoffatom(e).

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

Unter dem Begriff „funktionelle Gruppen“ sind beispielsweise die folgenden zu verstehen: Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy. Dabei ist C₁ bis C₄-Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

5

Gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆-C₁₄-Aryl sind beispielsweise Phenyl, Tolylyl, Xylyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl.

15

Gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl sind beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie Norbornyl oder Norbornenyl.

20

Ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus ist beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyryl, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyryl, Methoxifuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl.

25

Bevorzugte Anionen sind ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen, der Gruppe der Carbonsäuren, der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate sowie der Gruppe der Phosphate.

30

Bevorzugte Anionen sind Chlorid, Bromid, Iodid, SCN⁻, OCN⁻, CN⁻, Acetat, C₁-C₄ Alkylsulfate, R^a-COO⁻, R^aSO₃⁻, R^aR^bPO₄⁻, Methansulfonate, Tosylat, C₁-C₄ Dialkylphosphate oder Hydrogensulfat.

35

Als Kation werden insbesondere bevorzugt die Alkylimidazoliumkationen eingesetzt, bei denen die beiden Alkylgruppen gleich oder verschieden, verzweigt oder unverzweigt, mit

einer oder mehreren Phenylgruppen substituiert oder unsubstituiert sein können und eins bis sechs Grundstoffatome aufweisen.

5 Insbesondere bevorzugt sind Benzylmethylimidazolium, Hexylmethylimidazolium, Butylmethylimidazolium, Ethylmethylimidazolium.

Ganz besonders bevorzugte Anionen sind Chlorid; Bromid; Iodid; Thiocyanat; Hexafluorophosphat; Trifluormethansulfonat; Methansulfonat; Formiat; Acetat; Mandelat; Nitrat; Nitrit; Trifluoracetat; Sulfat; Hydrogensulfat; Methylsulfat; Ethylsulfat; 1-Propylsulfat; 1-Butylsulfat; 1-Hexylsulfat; 1-Octylsulfat; Phosphat; Dihydrogenphosphat; Hydrogenphosphat; C₁-C₄-Dialkylphosphate; Propionat; Chlorozinkat; Chloroferrat; Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid; Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid; Bis(methylsulfonyl)imid; Bis(p-Tolylsulfonyl)imid; Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid; Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid; p-Tolylsulfonat; Dimethylenglykolmonomethylethersulfat; Oleat; Stearat; Acrylat; Methacrylat; Maleinat; Hydrogencitrat; Vinylphosphonat; 10 Bis(pentafluoroethyl)phosphinat; Borate wie Bis[Salicylato(2-)]borat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Tetracyanoborat, Tetrafluoroborat; Dicyanamid; Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat; Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, cyclische Arylphosphate wie Brenzcatechol-phosphat (C₆H₄O₂)P(O)O⁻.

20 Ganz besonders bevorzugte Anionen sind

Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Thiocyanat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, p-Tolylsulfonat, Tetrafluoroborat und 25 Hexafluorophosphat.

Insbesondere bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die als Kation

Methyl-tri-(1-butyl)-ammonium, 2-Hydroxyethylammonium, 1-Methylimidazolium, 30 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-40 3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-

Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium oder 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium;

und als Anion

10 Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Thiocyanat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, p-Tolylsulfonat, Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat;

enthalten.

15

Weiterhin insbesondere bevorzugt sind folgende ionische Flüssigkeiten:

1,3-Dimethylimidazolium-methylsulfat, 1,3-Dimethylimidazolium-hydrogensulfat, 1,3-Dimethylimidazolium-dimethylphosphat, 1,3-Dimethylimidazoliumacetat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-methylsulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hydrogensulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium methansulfonat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphat, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium methylsulfat, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium hydrogensulfat, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium thiocyanat, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium acetat, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium methansulfonat, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium methylsulfat, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium hydrogensulfat, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium methylsulfat, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium hydrogensulfat, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium methylsulfat oder 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium hydrogensulfat oder 2-Hydroxyethylammonium formiat.

30

Vorzugsweise ist das Metallsalz ein Metallhalogenid, insbesondere ein Chlorid. Beispielsweise sind hierbei die Metalle Eisen und Aluminium zu nennen. Insbesondere Aluminium. Insbesondere ist bevorzugt wenn das Metallsalz Aluminiumchlorid ist.

35

Im Hinblick auf die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit ist insbesondere bevorzugt, wenn diese mindestens ein Anion aufweist, das Chlorid darstellt und mit Aluminiumchlorid als Metallsalz ein Tetrachloraluminat und/oder ein Heptachloraluminat bildet.

40

Ganz besonders bevorzugt weist die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit eine Formel $KaCl \times AlCl_3$ auf, wobei Ka eines der Imidazoliumkationen ausgewählt aus der Gruppe be-

stehend aus Benzylmethylimidazolium, Hexylmethylimidazolium, Butylmethylimidazolium und Ethylmethylimidazolium ist und x einen Wert von 1,4 bis 1,7, insbesondere 1,5 aufweist.

- 5 Die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit und/oder die Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit weisen vorzugsweise einen Schmelzpunkt auf, der $<200^{\circ}\text{C}$ beträgt, weiter bevorzugt $<150^{\circ}\text{C}$ und insbesondere $<100^{\circ}\text{C}$ beträgt.

- Vorzugsweise hat die ionische Flüssigkeit einen Schmelzpunkt kleiner 70°C , besonders
10 bevorzugt kleiner 30°C und ganz besonders bevorzugt kleiner 0°C bei 1 bar.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die ionischen Flüssigkeit unter Normalbedingungen (1 bar, 21°C), d.h. bei Raumtemperatur, flüssig.

- 15 Das Molgewicht der ionischen Flüssigkeiten ist vorzugsweise kleiner 2000 g/mol , besonders bevorzugt kleiner 1500 g/mol , besonders bevorzugt kleiner 1000 g/mol und ganz besonders bevorzugt kleiner 750 g/mol ; in einer besonderen Ausführungsform liegt das Molgewicht zwischen 100 und 750 bzw. zwischen 100 und 500 g/mol .

- 20 Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit und die Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit gleiche Kationen aufweisen. Hierbei sind insbesondere die oben genannten Imidazoliumkationen zu nennen.

- Das Behandeln des zumindest einen Teils der Werkstückoberfläche mit dem Behandlungsmittel in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Entfernen von Rückständen kann durch dem zuständigen Fachmann bekannte Methoden erfolgen.
25

- Eine Möglichkeit besteht darin, dass der zumindest eine Teil der Werkstückoberfläche mit dem Behandlungsmittel abgespült wird. Zusätzlich oder alternativ, vor oder nach einem
30 Abspülen, kann auch der zumindest eine Teil der Werkstückoberfläche durch Eintauchen in ein Bad das Behandlungsmittel enthaltend erfolgen. Das Bad kann auch aus dem Behandlungsmittel bestehen. Dementsprechend ist mit dem Begriff „enthaltend“ auch ein Bad zu verstehen, das ausschließlich aus dem Behandlungsmittel besteht.

- 35 Die geeignete Wahl des organischen Lösemittels kann derart gewählt werden, dass die oben genannten vorteilhaften Eigenschaften beim Entfernen von Rückständen auftreten können. Hierbei handelt es sich um einen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoff oder eine Mischung aus zwei oder mehr solcher Kohlenwasserstoffe. Beispielhaft seien aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan, Oktan, Nonan oder Dekan zu nennen.
40 Darüber hinaus sind halogenierte, insbesondere chlorierte, aliphatische Kohlenwasserstoff-

fe zu nennen, wie beispielsweise Dichlormethan, Chloroform oder CCl_4 . Das organische Lösemittel kann auch ein aromatischer Kohlenwasserstoff wie Benzol sein. Darüber hinaus kann es sich bei dem organischen Lösemittel auch um einen sowohl aliphatischen als auch aromatischen Teil aufweisenden Kohlenwasserstoff handeln. Hierbei sind beispielsweise

5 Toluol, Ethylbenzol und Xylol zu nennen. Auch halogenierte aromatische und sowohl einen aliphatischen als auch einen aromatischen Teil aufweisenden Kohlenwasserstoffe sind einsetzbar. Hier sind beispielsweise Chlorobenzol, Dichlorbenzol, Xylolbromid und Trichlormethylbenzol zu nennen. Vorzugsweise handelt es sich bei dem organischen Lösemittel um Heptan, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Ethylbenzol oder einer Mischung

10 davon. Die organischen Lösemittel können also rein oder im Gemisch mit zwei, drei oder mehrerer solcher Lösemittel auftreten.

Weiterhin bevorzugt ist ein Decalin und/oder ein Paraffin. Ein Decalin kann unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach substituiertes, insbesondere C_1 bis C_4 Alkyl substituiertes Decalin

15 oder ein Derivat davon sein. Ein Paraffin kann verzweigtes oder unverzweigtes, insbesondere verzweigtes Paraffin (Isoparaffin) vorzugsweise $>\text{C}_{10}$ und insbesondere C_{10} bis C_{24} Paraffin sein.

Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein weiterer Waschschrift oder mehrere weitere Waschschriffe erfolgen, die insbesondere nach einer Elektroabscheidung der Passivierung dienen können. Hierbei können dann auch Lösemittel eingesetzt werden, die aufgrund ihrer Zersetzbarkeit nicht geeignet bzw. nachteilig für Schritt (a) sind. Hierbei sind

20 beispielsweise Aceton und Acetonitril zu nennen. Aber auch Alkohole können bei dem nachgeschalteten Waschschrift eingesetzt werden. Hierbei sind Methanol, Ethanol und insbesondere Isopropylalkohol zu nennen.

25

Weiterhin bevorzugt erfolgt Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Ultraschall. Eine Ultraschallbehandlung kann auch nach Schritt (a) erfolgen.

30 Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei mindestens 40°C , vorzugsweise bei mindestens 50°C , vorzugsweise bei mindestens 75°C , vorzugsweise bei mindestens 90°C , erfolgen. Insbesondere bei erhöhter Temperatur ist eine Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit vorteilhaft.

35 Weiterhin kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Entfernen von Rückständen der Rückstand der Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit auf dem Werkstück aus einem Elektrolytbad stammen. Hierbei ist es insbesondere denkbar, dass das Werkstück vor dem Entfernen des Rückstands einem galvanischen oder kathodischen Metallabscheidungsprozess unterzogen wurde.

40

Das von der Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit befreite Werkstück kann weiteren Waschschritten, wie oben umrissen, unterzogen werden. So kann beispielsweise eine Wäsche mit Alkohol, z.B. Isopropanol, und/oder Wasser erfolgen. Insbesondere kann die Alkoholwäsche zur Passivierung eines auf dem Werkstück abgeschiedenen Metalls dienen, wobei sich vorteilhaft eine Wasserwäsche anschließt.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren zum Entfernen von Rückständen den weiteren Verfahrensschritt

- 10 (b) Abtrennen der nach Schritt (a) in dem Behandlungsmittel enthaltenen Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit von dem Behandlungsmittel

enthalten.

- 15 Beispielsweise kann die Abtrennung durch Phasentrennung erfolgen.

Dies macht es möglich, die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit wieder zu verwenden.

- 20 Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren, das den weiteren Schritt

- (c) Überführen der in Schritt (b) abgetrennten Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit in ein Elektrobad

- 25 enthält.

- Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der Rückstand der Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit auf dem Werkstück aus einem Elektrolytbad stammt und dieser in Schritt (c) diesem wiederrückgeführt wird, so dass ein Recyclingprozess entsteht. Dieser Recyclingprozess kann gegebenenfalls ein oder mehrfach wiederholt werden, bei dem das gleiche oder verschiedene Werkstücke eingesetzt werden.

Beispiele

35

Beispiel 1 Toluol als Behandlungsmittel

- 40 Eine Al-Platte ($70 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$) wird in $\text{EMIMCl} \times 1.5 \text{ AlCl}_3$ (EMIMCl = 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid) getaucht, so dass die Oberfläche der Platte vollständig benetzt ist. Hiernach wird die Platte 5 min bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol getaucht, wobei sich die anhaftende

Ionische Flüssigkeit in Tröpfchen auf der Platte sammelt. Im Anschluss wird die Platte in ein Acetonbad getaucht (2×5 min) und an der Luft getrocknet. Auf der Platte sind noch Spuren des Elektrolyten sichtbar.

5

Beispiel 2 Heptan als Behandlungsmittel mit Ultraschallbehandlung

Eine Al-Platte ($70 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$) wird in $\text{EMIMCl} \times 1.5 \text{ AlCl}_3$ getaucht, so dass die Oberfläche der Platte vollständig benetzt ist. Hiernach wird die Platte 5 min bei Raumtemperatur in Heptan getaucht und mit Ultraschall behandelt, wobei sich der anhaftende Elektrolyt in Tröpfchen auf der Platte sammelt, die nach und nach zu Boden fallen. Im Anschluss wird die Platte in ein Acetonbad getaucht (2×5 min) und an der Luft getrocknet. Auf der Platte sind nur noch Spuren des Elektrolyten sichtbar.

15

Beispiel 3 Chlorbenzol als Behandlungsmittel

Eine Al-Platte ($70 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$) wird in $\text{EMIMCl} \times 1.5 \text{ AlCl}_3$ getaucht, so dass die Oberfläche der Platte vollständig benetzt ist. Hiernach wird die Platte 5 min bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Chlorbenzol getaucht, wobei sich ein Teil des anhaftenden Elektrolyten löst. Der Rest des Elektrolyten sammelt sich in Tröpfchen auf der Platte, die nach und nach zu Boden fallen. Im Anschluss wird die Platte in ein Acetonbad getaucht (2×5 min) und an der Luft getrocknet. Auf der Platte sind nur noch Spuren des Elektrolyten sichtbar.

25

Beispiel 4 Heptan als Behandlungsmittel

Eine Al-Platte ($70 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$) wird in $\text{EMIMCl} \times 1.5 \text{ AlCl}_3$ getaucht, so dass die Oberfläche der Platte vollständig benetzt ist. Hiernach wird die Platte 5 min bei Raumtemperatur in Heptan getaucht, wobei sich der anhaftende Elektrolyt in Tröpfchen auf der Platte sammelt, die nach und nach zu Boden fallen. Im Anschluss wird die Platte in ein Acetonbad getaucht (2×5 min) und an der Luft getrocknet. Auf der Platte ist kein Elektrolyt mehr sichtbar.

35

Beispiel 5 EMIMCl und Heptan als Behandlungsmittel

5) Eine Al-Platte ($70 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$) wird in $\text{EMIMCl} \times 1.5 \text{ AlCl}_3$ getaucht, so dass die Oberfläche der Platte vollständig benetzt ist. Hiernach wird die Platte 5 min bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ in EMIMCl, dann 5 min bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ in Heptan getaucht, wobei sich das anhaftende EMIMCl in

Tröpfchen auf der Platte sammelt, die nach und nach zu Boden fallen. Im Anschluss wird die Platte in ein Acetonbad getaucht (2 × 5 min) und an der Luft getrocknet. Auf der Platte ist kein Elektrolyt mehr sichtbar.

5

Beispiel 6 Decalin als Behandlungsmittel

Eine Stahlplatte (70 x 20 x 5 mm³) wird in einem Beschichtungsbad mit einem Elektrolyten aus EMIMCl x 1.5 AlCl₃ galvanisch mit Aluminium beschichtet. Nach der Beschichtung wird
10 die mit Aluminium überzogene Platte 5 min bei 80 °C in Decalin getaucht, wobei sich der Elektrolyt in Tröpfchen auf der Platte sammelt, die nach und nach zu Boden fallen. Im Anschluss wird die Platte zur Passivierung der frischen Al- Schicht in ein iso-Propanol-Bad getaucht (2 x 5 min), dann in ein Wasserbad (2 x 5 min) und an der Luft getrocknet.
15 Die im Decalin-Waschbad befindliche untere Phase aus EMIMCl x 1.5 AlCl₃ wird durch Phasentrennung in das Beschichtungsbad zurückgeführt und erneut für die Al-Abscheidung verwendet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Rückständen einer Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit von einem Werkstück den Schritt enthaltend
5
(a) Behandeln zumindest eines Teils der Werkstückoberfläche mit einem Behandlungsmittel enthaltend eine Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit und/oder ein organisches Lösemittel, wobei das organische Lösemittel ein gegebenenfalls halogenerter Kohlenwasserstoff oder eine Mischung aus
10 zwei oder mehr solcher Kohlenwasserstoffe ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit und/oder die Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit mindestens ein Kation enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der Kationen bestehend
15 aus Pyridiniumkationen, Pyridaziniumkationen, Pyrimidiniumkationen, Pyraziniumkationen, Imidazoliumkationen, Pyrazoliumkationen, Pyrazoliniumkationen, Imidazoliniumkationen, Thiazoliumkationen, Triazoliumkationen, Pyrrolidiniumkationen und Imidazolidiniumkationen.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz ein Metallhalogenid ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
25 Metallsalz Aluminiumchlorid ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit mindestens ein Anion aufweist, das Chlorid darstellt und mit Aluminiumchlorid als Metallsalz ein Tetrachloraluminat und/oder ein
30 Heptachlordialuminat bildet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalz-haltige ionische Flüssigkeit und die Metallsalz-freie ionische Flüssigkeit gleiche Kationen aufweisen.
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandeln des zumindest einen Teils der Werkstückoberfläche durch Abspülen dieses mit dem Behandlungsmittel erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandeln des zumindest einen Teils der Werkstückoberfläche durch Eintauchen dieses in ein Bad enthaltend das Behandlungsmittel erfolgt.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel Heptan, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Ethylbenzol, ein Decalin, ein Paraffin oder ein Gemisch davon ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand der Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit auf dem Werkstück aus einem Elektrolytbad stammt.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück vor dem Entfernen des Rückstandes einem galvanischen oder kathodischen Metallabscheidungsprozess unterzogen wurde.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 den weiteren Schritt enthaltend
- (b) Abtrennen der nach Schritt (a) in dem Behandlungsmittel enthaltenen Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit von dem Behandlungsmittel.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Abtrennen durch Phasentrennung erfolgt.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13 den weiteren Schritt enthaltend
- (c) Überführen der in Schritt (b) abgetrennten Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit in ein Elektrolytbad.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand der Metallsalz-haltigen ionischen Flüssigkeit auf dem Werkstück aus einem Elektrolytbad stammt und dieser in Schritt (c) diesem rückgeführt wird, wobei dieser Recyclingprozess gegebenenfalls ein- oder mehrfach wiederholt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22B7/00 C22B21/00 C25C3/06 C25C3/24 C23G5/02
 C25D21/18 C25D3/44
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)
 C22B C25C C23G C25D 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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2009/106269 A1 (DOERKEN EWALD AG [DE]; KRUSE THOMAS [DE]; REUSMANN GERHARD [DE]; BOEHM) 3 September 2009 (2009-09-03) claims 1,10,12; example 1	1-15
X	DE 101 08 893 A1 (HEMPELMANN ROLF [DE]) 24 October 2002 (2002-10-24)	1-6,8-11
Y	column 5, lines 19-23; claims 1-5; example 1	7,12-15
Y	EP 1 983 078 A1 (TNO [NL]) 22 October 2008 (2008-10-22) paragraph [0096]; example 1	1-15
Y	DE 26 36 993 A1 (SCHERING AG) 23 February 1978 (1978-02-23) claims 1,7,8,12; example 1	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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 July 2010	Date of mailing of the international search report 05/08/2010
--	---

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 Bombeke, Martin
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054787

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 881 321 B2 (WU BANQIU [US] ET AL) 19 April 2005 (2005-04-19) cited in the application example 3 -----	1-15
Y	WO 96/16191 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]; WENGER GERHARD [DE]; EINWILLER BERND [DE]; HOM) 30 May 1996 (1996-05-30) * abstract; figure 2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/054787

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009106269	A1	03-09-2009	NONE	
DE 10108893	A1	24-10-2002	NONE	
EP 1983078	A1	22-10-2008	WO 2008127112 A2	23-10-2008
DE 2636993	A1	23-02-1978	AT 359801 B	10-12-1980
			BE 857757 A1	13-02-1978
			BR 7705280 A	23-05-1978
			CA 1090238 A1	25-11-1980
			CH 631745 A5	31-08-1982
			DD 131187 A5	07-06-1978
			DK 327677 A	14-02-1978
			ES 461378 A1	16-08-1978
			FR 2361479 A1	10-03-1978
			GB 1584407 A	11-02-1981
			HU 177756 B	28-12-1981
			IT 1085361 B	28-05-1985
			JP 53022826 A	02-03-1978
			NL 7708481 A	15-02-1978
			NO 772817 A	14-02-1978
			RO 73096 A1	26-06-1981
			SE 7709052 A	14-02-1978
			YU 178677 A1	31-08-1982
US 6881321	B2	19-04-2005	US 2004238352 A1	02-12-2004
			US 2002070122 A1	13-06-2002
WO 9616191	A1	30-05-1996	AU 3741695 A	17-06-1996
			DE 4441821 A1	30-05-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/054787

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C22B7/00 C25D21/18	C22B21/00 C25D3/44
	C25C3/06	C25C3/24
		C23G5/02
ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C22B C25C C23G C25D 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, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2009/106269 A1 (DOERKEN EWALD AG [DE]; KRUSE THOMAS [DE]; REUSMANN GERHARD [DE]; BOEHM) 3. September 2009 (2009-09-03) Ansprüche 1,10,12; Beispiel 1	1-15
X	DE 101 08 893 A1 (HEMPELMANN ROLF [DE]) 24. Oktober 2002 (2002-10-24)	1-6,8-11
Y	Spalte 5, Zeilen 19-23; Ansprüche 1-5; Beispiel 1	7,12-15
Y	EP 1 983 078 A1 (TNO [NL]) 22. Oktober 2008 (2008-10-22) Absatz [0096]; Beispiel 1	1-15
Y	DE 26 36 993 A1 (SCHERING AG) 23. Februar 1978 (1978-02-23) Ansprüche 1,7,8,12; Beispiel 1	1-15
	-/--	
<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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. Juli 2010		05/08/2010
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 Bombeke, Martin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 881 321 B2 (WU BANQIU [US] ET AL) 19. April 2005 (2005-04-19) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3 -----	1-15
Y	WO 96/16191 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]; WENGER GERHARD [DE]; EINWILLER BERND [DE]; HOM) 30. Mai 1996 (1996-05-30) * Zusammenfassung; Abbildung 2 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054787

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009106269 A1	03-09-2009	KEINE	
DE 10108893 A1	24-10-2002	KEINE	
EP 1983078 A1	22-10-2008	WO 2008127112 A2	23-10-2008
DE 2636993 A1	23-02-1978	AT 359801 B	10-12-1980
		BE 857757 A1	13-02-1978
		BR 7705280 A	23-05-1978
		CA 1090238 A1	25-11-1980
		CH 631745 A5	31-08-1982
		DD 131187 A5	07-06-1978
		DK 327677 A	14-02-1978
		ES 461378 A1	16-08-1978
		FR 2361479 A1	10-03-1978
		GB 1584407 A	11-02-1981
		HU 177756 B	28-12-1981
		IT 1085361 B	28-05-1985
		JP 53022826 A	02-03-1978
		NL 7708481 A	15-02-1978
		NO 772817 A	14-02-1978
		RO 73096 A1	26-06-1981
		SE 7709052 A	14-02-1978
		YU 178677 A1	31-08-1982
US 6881321 B2	19-04-2005	US 2004238352 A1	02-12-2004
		US 2002070122 A1	13-06-2002
WO 9616191 A1	30-05-1996	AU 3741695 A	17-06-1996
		DE 4441821 A1	30-05-1996