

(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

13. November 2014 (13.11.2014)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/180821 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 9/00 (2006.01) **C01B 31/24** (2006.01)

B01D 21/00 (2006.01) **C01G 1/00** (2006.01)

B01D 21/24 (2006.01) **C01G 53/00** (2006.01)

C01B 13/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/059194

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Mai 2014 (06.05.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13 166994.7 8. Mai 2013 (08.05.2013) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **SCHROEDLE, Simon**; 229 South Ave W, Westfield, 07090 (US).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SUSPENSIONS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUSPENSIONEN

(57) Abstract: A process for producing a Suspension by precipitating a solid out of a Solution, characterized in that at least two Solutions of salts are combined with one another in a stirred vessel, resulting in formation of a sparingly soluble solid, with continuous or discontinuous withdrawal of proportions of Suspension in each case, the proportions thus withdrawn are processed in a combination of two separating apparatuses, with removal of gas in a first separating apparatus selected from the liquid/gaseous separating apparatuses, and Separation of mother liquor from precipitated sparingly soluble solid and drawing-off of the mother liquor in a second separating apparatus selected from solid/liquid separating apparatuses, and with feeding of the solids thus separated or enriched back to the reaction mixture.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer Suspension durch Fällung eines Feststoffs aus einer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Rührgefäß mindestens zwei Lösungen von Salzen miteinander vereinigt, wodurch ein schwerlöslicher Feststoff gebildet wird, wobei man kontinuierlich oder diskontinuierlich jeweils Anteile an Suspension entnimmt, die so entnommenen Anteile in einer Kombination von zwei Trennapparaten bearbeitet, wobei man in einem ersten Trennapparat, der gewählt wird aus Flüssig-gasförmig-Trennapparaten, Gas abtrennt, und wobei man in einem zweiten Trennapparat, der gewählt wird aus Fest-flüssig-Trennapparaten, Mutterlauge von gefälltem schwerlöslichem Feststoff abtrennt und die Mutterlauge abzieht, und wobei man den so abgetrennten oder angereicherten Feststoff der Reaktionsmischung wieder zuführt.



WO 2014/180821 A1

Verfahren zur Herstellung von Suspensionen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension durch Fällung eines Feststoffs aus einer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Rührgefäß
5 mindestens zwei Lösungen von Salzen miteinander vereinigt, wodurch ein schwerlöslicher Feststoff gebildet wird, wobei man kontinuierlich oder diskontinuierlich jeweils Anteile an Suspension entnimmt, die so entnommenen Anteile in einer Kombination von zwei Trennapparaten bearbeitet, wobei man in einem ersten Trennapparat, der gewählt wird aus Flüssig-gasförmig-Trennapparaten,
10 Gas abtrennt, und wobei man in einem zweiten Trennapparat, der gewählt wird aus Fest-flüssig-Trennapparaten, Mutterlauge von gefälltem schwerlöslichem Feststoff abtrennt und die Mutterlauge abzieht, und wobei man den so abgetrennten oder angereicherten Feststoff der Reaktionsmischung
15 wieder zuführt.

Sekundärbatterien, Akkumulatoren, Akkus oder „wiederaufladbare Batterien“ sind nur einige Ausführungsformen, um elektrische Energie nach der Erzeugung zu speichern und bei Bedarf nutzen (brauchen) zu können. Wegen der deutlich besseren Leistungsdichte ist man in jüngerer
20 Zeit von den wasserbasierten Sekundärbatterien abgekommen und entwickelt solche Batterien, bei denen der Ladungstransport durch Lithium-Ionen bewerkstelligt wird.

Für die Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Batterien ist das Elektrodenmaterial von entscheidender Bedeutung. Dabei haben Lithium-haltige Übergangsmetallmischoxide eine besondere
25 Bedeutung erlangt, beispielsweise Spinelle und schichtförmig angeordnete Mischoxide, insbesondere Lithium-haltige Mischoxide von Nickel, Mangan und Kobalt, siehe beispielsweise EP 1 189 296. Dabei spielt aber nicht nur die Stöchiometrie des Elektrodenmaterials eine Rolle, sondern auch andere Eigenschaften wie Morphologie und Oberflächeneigenschaften.

Zur Herstellung von entsprechenden Mischoxiden bedient man sich in der Regel eines zweistufigen Verfahrens. In einer ersten Stufe stellt man ein schwerlösliches Salz des oder der Übergangsmetalle her, indem man es aus einer Lösung ausfällt, beispielsweise ein Carbonat oder ein Hydroxid. Dieses schwerlösliche Salz wird vielfach auch als Vorstufe, als Precursor oder auf
30 Englisch als „precursor“ bezeichnet. In einer zweiten Stufe vermischt man das ausgefällte Salz des oder der der Übergangsmetalle mit einer Lithiumverbindung, beispielsweise Li_2CO_3 , LiOH oder Li_2O , und kalziniert bei hohen Temperaturen, beispielsweise bei 600 bis 1100°C.

Aus DE 10 2006 015 538 ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen durch Fällung bekannt, das sich eines Reaktors mit integriertem Schrägklärer bedient. Durch diesen integrierten
40 Schrägklärer wird Suspension aus dem Reaktor entnommen und in Mutterlauge mit einer definierten Feinkornfraktion einerseits und Produktsuspension andererseits getrennt. Die Mutterlauge mit einer definierten Feinkornfraktion wird dann in den Reaktor zurückgeführt. Man benötigt jedoch beträchtliche Volumina, um Feststoffe herzustellen.

Bisherige Lithium-Ionen-Batterien haben noch Verbesserungspotenzial, insbesondere was die Strom belastbarkeit betrifft.

5 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das man geeignete Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien herstellen kann.

10 Es wurde ermittelt, dass eine enge Partikeldurchmesserverteilung von Elektrodenmaterialien, insbesondere von Kathodenmaterialien, vorteilhaft sein kann. Es wurde weiterhin ermittelt, dass die Partikeldurchmesserverteilung der Vorstufe in vielen Fällen mit der Partikeldurchmesserverteilung des Kathodenmaterials korrespondiert. Insbesondere bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das man Vorstufen („Precursoren“) mit besonders enger Partikeldurchmesserverteilung herstellen kann.

15 Dementsprechend wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden, kurz auch erfindungsgemäßes Verfahren genannt. Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Fällung eines Feststoffs aus einer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Rührgefäß mindestens zwei wässrige Lösungen von Salzen miteinander vereinigt, wodurch ein schwerlöslicher Feststoff gebildet wird.

20 Der auszufällende Feststoff kann einheitlich oder uneinheitlich sein, das heißt, Partikel des ausgefällten Feststoffs können jeweils über ihren Partikeldurchmesser eine einheitliche oder uneinheitliche Zusammensetzung aufweisen. Der auszufällende Feststoff kann weiterhin aus gleichartig oder verschiedenartig zusammengesetzten Partikeln bestehen. Vorzugsweise besteht der auszufällende Feststoff im Wesentlichen aus jeweils gleichartigen Partikeln, die ihrerseits über
25 ihren Partikeldurchmesser jeweils eine einheitliche oder uneinheitliche Zusammensetzung aufweisen.

Als Rührgefäß sind gerührte Gefäße mit beliebiger Geometrie einsetzbar, beispielsweise Rührkessel, gerührte Rohre und Rührkesselskaskaden. Bevorzugt sind Rührkessel. Als Rührer sind
30 beispielsweise Ankerrührer, Turborührer und Propellerrührer und Schrägblattrührer geeignet, deren Rührwirkung durch strömungsbrechende Einbauten im Rührgefäß verstärkt werden kann.

Erfindungsgemäß bewirkt man die Fällung dadurch, dass man im Rührgefäß mindestens zwei Lösungen von Salzen miteinander vereinigt, beispielsweise drei oder vier Lösungen, bevorzugt
35 zwei Lösungen von Salzen. Dabei enthalten mindestens zwei der zu vereinigenden Lösungen verschiedene Salze. Vorzugsweise enthält die eine Lösung ein Salz mindestens eines Kations und die andere ein Salz mindestens eines Anions, die zusammen schwerlöslichen Feststoff bilden. Unter „schwerlöslich“ sollen dabei solche Feststoffe verstanden werden, die unter den Verfahrensbedingungen im Rührgefäß eine Löslichkeit von 0,1 g oder weniger in Wasser auf-
40 weisen, gemessen bei der Temperatur der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man schwerlösliche Feststoffe aus Hydroxiden und Carbonaten von Übergangsmetallen, bevorzugt von Übergangsmetallen der ersten Periode, beispielsweise von Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt und Zink.

5 Dabei kann es sich bei Hydroxiden von Übergangsmetallen um stöchiometrisch zusammengesetzte Übergangsmetallhydroxide handeln, beispielsweise der Formel $\text{Me}(\text{OH})_2$, oder um basische Hydroxide oder um wasserhaltige Oxide, die allgemein mit der Formel $\text{MeO} \cdot a\text{H}_2\text{O}$ mit Me für Übergangsmetall beschrieben werden können. Im Falle von Me = Titan kann es sich bei Hydroxiden vorzugsweise um TiCvaq oder $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ handeln. Bei Carbonaten von Übergangsmetallen kann es sich um stöchiometrisch zusammengesetzte Übergangsmetallcarbonate handeln, beispielsweise der Formel MeCO_3 , oder um basische Carbonate.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man schwerlösliche Feststoffe aus gemischten Hydroxiden und Carbonaten von Nickel, Kobalt und Mangan.

Lösungen von Salzen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise wässrige Lösungen.

20 Als Lösungen von Anionen kann man beispielsweise wässrige Lösungen von Carbonaten, Hydrogencarbonaten oder insbesondere Hydroxiden einsetzen, beispielsweise in Form ihrer Ammonium- oder vorzugsweise Alkalimetallsalze, besonders bevorzugt sind Kalium(hydrogen)carbonat und Kaliumhydroxid und ganz besonders bevorzugt Natriumhydrogencarbonat und Natriumhydroxid.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat wässrige Lösung von Alkalimetallhydroxid eine Konzentration von Alkalimetallhydroxid im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat wässrige Lösung von Alkalimetall(hydrogen)carbonat eine Konzentration von Alkalimetall(hydrogen)-carbonat im Bereich von 1 Gew.-% bis maximal zu einer gesättigten Lösung, im Falle von NaHCO_3 bis zu 10 Gew.-%, im Falle von Na_2CO_3 bis zu 21,5 Gew.-%, jeweils bei 20 °C, oder mehr bei entsprechend höherer Temperatur.

35 Als Lösungen von Kationen kann man beispielsweise wässrige Lösungen von Übergangsmetallkationen, beispielsweise in der Oxidationsstufe +2, wählen. Dabei sollen Lösungen von Komplexen der entsprechenden Übergangsmetalle und insbesondere Lösungen ihrer Hydratkomplexe ebenfalls als Lösungen der betreffenden Übergangsmetallkationen gelten. Bevorzugt sind wässrige Lösungen von Übergangsmetallen der ersten Periode, beispielsweise von Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt und Zink. In Lösungen von Titankationen liegt 40 das Titan jedoch vorzugsweise in der Oxidationsstufe +3 oder +4 vor.

Als Gegenionen für Lösungen von Kationen kann man beispielsweise Sulfate, Acetate, Nitrate oder Halogenide, beispielsweise Bromide oder insbesondere Chloride wählen, bevorzugt sind Sulfate.

- 5 Lösungen von Kationen können ein oder mehrere verschiedene Übergangsmetalle in Form ihrer Salze enthalten, bevorzugt enthalten sie zwei, drei oder vier verschiedene Übergangsmetalle in Form ihrer Salze, insbesondere ihrer Sulfate. Ganz besonders bevorzugt enthalten Lösungen von Kationen Salze von Nickel, Kobalt und Mangan.
- 10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man die Konzentrationen von wässriger Lösung von Kationen in weiten Bereichen wählen. Bevorzugt wählt man die Konzentrationen so, dass sie im Bereich von insgesamt 1 bis 1,8 mol Übergangsmetall/kg Lösung liegen, besonders bevorzugt sind 1,5 bis 1,7 mol Übergangsmetall/kg Lösung.
- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vereinigt man mehr als zwei wässrige Lösungen von Salzen. Das kann man so durchführen, dass man eine wässrige Lösung von Lösungen von Carbonaten, Hydrogencarbonaten oder insbesondere Hydroxiden mit verschiedenen wässrigen Lösungen von Kationen von Übergangsmetallen vereinigt, beispielsweise mit mindestens zwei verschiedenen wässrigen Lösungen Kationen von Übergangsmetallen, wobei
- 20 sich die mindestens zwei verschiedenen wässrigen Lösungen von Kationen von Übergangsmetallen durch Art oder Konzentrationsverhältnisse der entsprechenden Übergangsmetallkationen unterscheiden.
- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vereinigt man mehr als zwei wässrige Lösungen von Salzen. Das kann man so durchführen, dass man mindestens zwei verschiedene wässrige Lösungen von Carbonaten, Hydrogencarbonaten oder insbesondere Hydroxiden mit einer oder mehreren wässrigen Lösungen von Kationen von Übergangsmetallen vereinigt, beispielsweise mit mindestens zwei verschiedenen wässrigen Lösungen Kationen von Übergangsmetallen, wobei sich die mindestens zwei verschiedenen wässrigen Lösungen von Kationen von Übergangsmetallen durch Art oder Konzentrationsverhältnisse der entsprechenden Übergangsmetallkationen unterscheiden und die mindestens zwei wässrigen Lösungen von Carbonaten, Hydrogencarbonaten oder insbesondere Hydroxiden jeweils in der Konzentration oder in mindestens einem Additiv. Geeignete Additive können beispielsweise Liganden sein, insbesondere Amine oder Ammoniak.
- 30 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vereinigt man genau zwei wässrige Lösungen von Salzen.
- 35 Man vereinigt die mindestens zwei wässrigen Lösungen, indem man sie in ein Rührgefäß gibt. Das Vereinigen kann man so ausführen, dass man die mindestens zwei wässrigen Lösungen simultan tropfenweise oder simultan im Strahl in das Rührgefäß gibt, oder indem man die eine
- 40

wässrige Lösung im Rührgefäß vorlegt und die andere wässrige Lösung hinzugibt, beispielsweise tropfenweise oder im Strahl.

- 5 Man vereinigt vorzugsweise die mindestens zwei wässrigen Lösungen unter Rühren. Durch das Rühren kann man beispielsweise eine Rührleistung im Bereich von 0,1 bis 20 W/l Suspension einbringen.

Durch das Vereinigen bildet sich eine Suspension.

- 10 Während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man so vor, dass man kontinuierlich oder diskontinuierlich jeweils Anteile an Suspension dem Rührkessel entnimmt. Unter „Anteile“ sollen dabei gewisse Teilmengen verstanden werden, beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 30 Vol.-% der Suspension, bevorzugt 2 bis 15 Vol.-%. Wenn man diskontinuierlich
15 Anteile der Suspension zu entnehmen wünscht, so kann man in Intervallen, beispielsweise jede Sekunde bis alle 10 Minuten, Anteile der Suspension dem Rührgefäß entnehmen.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung befinden sich im Bereich von 5 bis 20 Vol.-% der Suspension in den beiden Trennapparaten. Darunter soll verstanden werden, dass
20 bei Fahren im stationären Zustand oder im diskontinuierlichen Betrieb 5 bis 20 Vol.-% der gebildeten Suspension im Fest-flüssig-Trennapparat oder im Flüssig-gasförmig-Trennapparat sind und der Rest der Suspension überwiegend im Rührgefäß ist, und dass dabei die Anteile der Suspension in den Leitungen zwischen den Trennapparaten und in den Leitungen zwischen einem der Trennapparate und dem Rührgefäß vernachlässigt werden.

- 25 Die Entnahme kann beispielsweise durch einen Überlauf erfolgen oder durch eine Pumpe, vorzugsweise durch eine Schlauchpumpe oder Membranpumpe oder durch eine Vakuumpumpe mit Abscheidevorrichtung.

- Die so entnommenen Anteile bearbeitet man in einer Kombination von zwei Trennapparaten,
30 die hintereinandergeschaltet sind und die einen ersten und einen zweiten Trennapparat beinhalten, die miteinander verbunden sein können, beispielsweise über eine oder mehrere Leitungen. In einer Variante der vorliegenden Erfindung bearbeitet man die entnommenen Anteile in einem in zwei Abschnitten unterteilten Sedimentierer, beispielsweise in einem in zwei Abschnitten unterteilten Schrägklärer, wobei die entnommenen Anteile zunächst einen Abschnitt - den so ge-
35 nannten vorderen Abschnitt - des Schrägklärers passieren, der als Flüssig-gasförmig-Trennapparat fungiert, und danach einen weiteren Abschnitt, der als Fest-flüssig-Trennapparat fungiert.

- Dabei trennt man in einem ersten Trennapparat, der gewählt wird aus Flüssig-gasförmig-
40 Trennapparaten, Gas ab, beispielsweise Gasblasen, das durch das Rühren im Rührgefäß in die Suspension eingeführt wurde. Das abgetrennte Gas kann man beispielsweise über eine Pen-
delleitung in das Rührgefäß zurückleiten oder zur Gaswäsche führen. Den ersten Trennapparat,

der gewählt wird aus Flüssig-gasförmig-Trennapparaten, kann man speziell wählen aus einem ersten Abschnitt eines Trennapparats, wobei man im betreffenden Abschnitt Gas abtrennt.

Flüssig-gasförmig-Trennapparate können als Gefäß ausgebildet sein, beispielsweise als Rohr, waagerecht oder senkrecht oder vorzugsweise geneigt, bevorzugt als ein Rohr, das einen Winkel im Bereich von 1 bis 30° zur Horizontalen aufweist und an dessen oberem Ende sich eine Verbindung zu einer Leitung befindet. In einer Variante können auch eine oder mehrere Filtrationsvorrichtungen eingebaut sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Flüssig-gasförmig-Trennapparate ausgebildet als Teil eines Sedimentierers, bevorzugt als Teil eines Schrägklärers, wobei im betreffenden Teil des Sedimentierers Gas in Form von Gasbläschen aufsteigt und von der flüssigen Phase bzw. der Suspensionsphase abgetrennt wird.

In einem zweiten Trennapparat, der gewählt wird aus Fest-flüssig-Trennapparaten, trennt man Mutterlauge von gefälltem schwerlöslichem Feststoff ab und zieht die Mutterlauge ab. Fest-flüssig-Trennapparate kann man vorzugsweise aus Sedimentieren wählen, beispielsweise aus Schrägklassierern und vorzugsweise Schrägklärern. Schrägklärer können ausgebildet sein als Lamellenabscheider, Lamellenklärer oder Lamellenseparatoren. In Schrägklärern, die eine oder mehrere Lamellen aufweisen, können die Lamellen für das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise aus Polypropylen sein oder aus Glas, Metall, Teflon, insbesondere auch aus PVDF. Vorzugsweise handelt es sich bei den Lamellen um glatte Lamellen, wobei man die Glattheit vorzugsweise durch den Lichteinfall beurteilt oder durch die Bestimmung der Rauhtiefe. Die Rauhtiefe ist vorzugsweise unter $0,1 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt unterhalb der Messgenauigkeit. Der Mittenrauhwert kann beispielsweise $0,05 \mu\text{m}$ oder weniger betragen. Die Rauhtiefe kann nach den in ISO EN 25178-2:2012 beschriebenen Verfahren bestimmt werden, insbesondere mit zerstörungsfreien optischen Methoden.

Den zweiten Trennapparat, der gewählt wird aus Fest-flüssig-Trennapparaten, kann man speziell wählen aus einem zweiten Abschnitt eines Trennapparats, wobei man im betreffenden Abschnitt Mutterlauge von gefälltem schwerlöslichem Feststoff abtrennt und die Mutterlauge abzieht.

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei der Kombination von zwei Trennapparaten um einen Schrägklärer, der zwei Abschnitte aufweist, von denen der eine als Flüssig-gasförmig-Trennapparat und der andere als Fest-flüssig-Trennapparat fungiert. Derjenige Abschnitt, der als Flüssig-gasförmig-Trennapparat fungiert, kann beispielsweise eine Pendelleitung aufweisen, durch die abgetrenntes Gas man in das Rührgefäß zurückleiten oder zur Gaswäsche führen kann.

Durch die Bearbeitung im Fest-flüssig-Trennapparat erhält man Mutterlauge einerseits und ausgefällten Feststoff andererseits, der rein oder in stark angereicherter Form, beispielsweise als Schlamm (Slurry), beispielsweise mit einem Feststoffgehalt im Bereich von 300 bis 800 g/l

anfallen kann. Den so, das heißt im Fest-flüssig-Trennapparat, abgetrennten oder angereicherten Feststoff führt man der Reaktionsmischung wieder zu. Die Mutterlauge kann man verwerfen oder beispielsweise zum Spülen von Teilen des Rührgefäßes oder des Flüssig-gasförmig-Trennapparat verwenden. Insbesondere kann man Mutterlauge verwenden, um das Anreichern oder Absetzen von Feststoff an unerwünschten Stellen zu verhindern.

Als Mutterlauge werden dabei Wasser, wasserlösliche Salze sowie gegebenenfalls weitere, sich in Lösung befindliche Additive bezeichnet. Als wasserlösliche Salze kommen beispielsweise Alkalimetallsalze der Gegenionen von Übergangsmetallen in Frage, beispielsweise Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumhalogenid, insbesondere Natriumchlorid, Kaliumhalogenid, weiterhin zusätzliche Salze, gegebenenfalls eingesetzte Additive, sowie gegebenenfalls überschüssiges Alkalimetallcarbonat oder Alkalimetallhydroxid, weiterhin Ligand, beispielsweise Ammoniak. Weiterhin kann die Mutterlauge Spuren von löslichen Übergangsmetallsalzen enthalten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 85°C durch, bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 50°C.

Dabei ist es möglich, dass die Temperatur im Rührgefäß im Wesentlichen genauso hoch ist wie im Flüssig-gasförmig-Trennapparat oder im Fest-flüssig-Trennapparat, oder dass sie im Rührgefäß höher ist. Unter „im Wesentlichen genauso hoch“ soll in diesem Zusammenhang eine maximale Temperaturdifferenz von 5°C verstanden werden. Vorzugsweise führt man in der Kombination aus zwei Trennapparaten der Suspension bzw. Mutterlauge keine Wärme zu.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betreibt man das erfindungsgemäße Verfahren bei einer gemittelten Temperatur in der Kombination von Trennapparaten, die 1 bis 20°C unterhalb der Temperatur im Rührgefäß liegt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 12,5 durch, bevorzugt sind 11,3 bis 12,0. Dabei kann der pH-Wert im Verlauf der Durchführung im Wesentlichen konstant sein oder um bis zu 0,2 Einheiten zunehmen oder um bis zu 1,0 Einheiten abnehmen oder um bis zu 0,2 Einheiten schwanken. Die Untergrenze von 8 bzw. die Obergrenze von 12,5 werden jedoch vorzugsweise nicht unter- bzw. überschritten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Druck im Bereich von 500 mbar bis 20 bar durch, bevorzugt ist Normaldruck.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Reaktionsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens im Bereich von einer bis 40 Stunden. Wenn man das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen wünscht, entspricht die Reaktionsdauer der mittleren

Verweilzeit. Bei kontinuierlicher Betriebsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Reaktionsdauer bevorzugt bei 5 bis 13 Stunden, bei diskontinuierlicher Reaktionsdauer bevorzugt im Bereich von 14 bis 30 Stunden.

- 5 Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Feststoffe, die in partikulärer Form anfallen. Diese kann man von der Mutterlauge abtrennen, beispielsweise durch Filtrieren, Zentrifugieren, Dekantieren, Sprühtrocknen oder Sedimentieren oder durch eine Kombination von zwei oder mehr der vorstehend genannten Operationen. Als Vorrichtungen sind beispielsweise Filterpressen, Bandfilter, Sprühtrockner, Hydrozyklone, Schrägklärapparate oder Kombi-
- 10 nation der vorstehend genannten Vorrichtungen geeignet.

- Zur Verbesserung der Abtrennung kann beispielsweise mit reinem Wasser waschen oder mit einer wässrigen Lösung von Alkalimetallcarbonat oder Alkalimetallhydroxid, insbesondere mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydro-
- 15 xid, Lithiumhydroxid oder Ammoniak. Wasser und wässrige Lösung von Alkalimetallhydroxid, insbesondere von Natriumhydroxid, sind bevorzugt.

- Das Waschen kann beispielsweise unter Anwendung von erhöhtem Druck oder erhöhter Temperatur, beispielsweise 30 bis 50°C, erfolgen. In einer anderen Variante führt man das Waschen
- 20 bei Zimmertemperatur durch. Die Effizienz des Waschens kann man durch analytische Maßnahmen überprüfen. So kann man beispielsweise den Gehalt an Übergangsmetall(en) im Waschwasser analysieren.

- Im Falle, dass man mit Wasser statt mit einer wässrigen Lösung von Alkalimetallhydroxid
- 25 wäscht, kann man mit Hilfe von Leitfähigkeitsuntersuchungen am Waschwasser prüfen, ob noch wasserlösliche Substanzen, beispielsweise wasserlösliche Salze ausgewaschen werden können.

- Im Anschluss an das Abtrennen der erfindungsgemäßen Partikel kann man trocknen. Das
- 30 Trocknen kann man beispielsweise mit Inertgas durchführen oder mit Luft. Das Trocknen kann man beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 150°C durchführen. Wenn man das Trocknen mit Luft durchführt, so beobachtet man in vielen Fällen, dass einige Übergangsmetalle partiell oxidieren, beispielsweise von Mn^{2+} zu Mn^{4+} und Co^{2+} zu Co^{3+} , und man beobachtet eine Schwarzfärbung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Feststoffe.
- 35

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Feststoffe sind vorzügliche Vorstufen für Elektrodenmaterialien.

- 40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Feststoffe eine im Wesentlichen sphärische Form. Dabei sollen nicht nur solche Partikel als sphärisch mit umfasst sein, die exakt kugelförmig sind, sondern auch solche

Partikel, bei denen sich maximaler und minimaler Durchmesser von mindestens 95 % (Zahlenmittel) einer repräsentativen Probe um bis maximal 20%, bevorzugt bis maximal 15% unterscheiden. In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Partikel genau kugelförmig. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind anfallende sphärische Partikel nicht ideal sphärisch, sondern weisen ein Halbachsenverhältnis im Bereich von 1,2 bis 1,6 auf, bestimmt beispielsweise durch SE-Aufnahmen an repräsentativen Proben.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Feststoffe einen mittleren Durchmesser (D50) im Bereich von 0,1 bis 35 μm aufweisen, bevorzugt 1 bis 30 μm , besonders bevorzugt 2 bis 20 μm , beispielsweise gemessen durch Lichtstreuung. Geeignete Geräte sind kommerziell erhältlich, beispielsweise Malvern Mastersizer.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Feststoffe in Form von Agglomeraten von Primärpartikeln vorliegen. Entsprechende Primärpartikel können beispielsweise einen mittleren Durchmesser im Bereich von 50 nm bis 500 nm aufweisen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Feststoffe lassen sich - beispielsweise durch Vermischen mit einem Lithiumsalz und darauffolgende thermische Behandlung, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 700 bis 900°C - zu Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien verarbeiten. Derart hergestellte Elektrodenmaterialien haben eine sehr gute Energiedichte und ermöglichen die Herstellung von Elektroden mit hoher Strombelastbarkeit.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Feststoffe eine enge Partikeldurchmesserverteilung. So ist es bevorzugt, dass die folgenden Ungleichungen erfüllt sind: $0,7 \cdot (D_{10}) \geq (D_{50})$ und $(D_{90}) \leq 1,4 \cdot (D_{50})$.

Jedoch sind auch bei vollkommen anderen Fällungsprodukten Materialien mit besonders enger Partikeldurchmesserverteilung vorteilhaft. Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit nicht auf Vorstufen für Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien beschränkt.

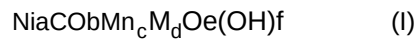
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen erfindungsgemäß hergestellte sphärische Partikel in einheitlicher Zusammensetzung vor, bestimmt über den Querschnitt der einzelnen Partikel. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung - insbesondere dann, wenn man während der Durchführung der Reaktion zeitlich oder örtlich unterschiedliche Lösungen von Substanzen dosiert, können erfindungsgemäß hergestellte Partikel eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, bestimmt über den Querschnitt der einzelnen Partikel.

10

Bevorzugt stellt man somit sphärische Partikel von gemischten Hydroxiden von Nickel, Kobalt und Mangan her, die partiell oxidiert sind, wobei die Partikel einen mittleren Durchmesser (D50) im Bereich von 0,1 bis 35 μm aufweisen, für die die folgenden Gleichungen erfüllt sind: $(D_{10}) \geq 0,7 \cdot (D_{50})$ und $(D_{90}) \leq 1,4 \cdot (D_{50})$.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Partikel partiell oxidierte Hydroxide der allgemeinen Formel (I) sein:



10

in der die Variablen wie folgt definiert sind:

M Mg, Al, Ca und/oder ein oder mehrere Übergangsmetalle, gewählt aus Fe, Cr und V

- 15 a im Bereich von 0,4 bis 0,8, bevorzugt 0,48 bis 0,65,
 b im Bereich von 0,1 bis 0,4, bevorzugt 0,15 bis 0,25,
 c im Bereich von 0,1 bis 0,5, bevorzugt 0,15 bis 0,35,
 d im Bereich von null bis 0,2, bevorzugt null bis 0,02,

20 wobei gilt: $a + b + c + d = 1$,

- e im Bereich von 0,05 bis 1, bevorzugt bis 0,8,
 f im Bereich von 0,5 bis 1,9, bevorzugt 1,1 bis 1,6,

25 und wobei die mittlere Oxidationsstufe von Ni, Co und Mn im Bereich von 2,1 bis 3,2 liegt.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele weiter erläutert.

30 Allgemeine Bemerkungen: Unter Litern sind im Zusammenhang mit Gasen Normliter zu verstehen, wenn nicht anders aufgeführt.

Prozentangaben im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Gew.-%, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben.

35 Herstellung von erfindungsgemäßen sphärischen Partikeln ÜH.1

Die Beispiele und Vergleichsversuche wurden in einem Reaktorsystem mit einem Gesamtvolumen von 8 l durchgeführt, wobei das Reaktorsystem einen Rührkessel mit einem Volumen von 7 l aufwies sowie als Kombination von zwei Trennapparaten einen Schrägklärer mit einem Vo-
 40 lumen von 1 l, der in zwei Abschnitte eingeteilt war. Über den Schrägklärer, der einen Neigungswinkel von 35° und einen wirksamen Querschnitt von 5 cm² aufwies, zog man während der Reaktion über eine Pumpe Gasbläschen-haltige Suspension von ÜH.1 in Mutterlauge aus

dem Rührkessel in den Schrägklärer ab. Der Schrägklärer war in zwei Bereiche unterteilt. Im ersten Bereich, null bis 25 cm vom Suspensionseintritt entfernt, fand eine Trennung der Flüssigphase und Gasphase (Gasblasen) statt, wobei auch in der Flüssigphase bereits etwas Feststoff sedimentierte. Die anfallende Gasmenge wurde über eine Pendelleitung in den Gasraum des Rührkessels zurückgeführt. Die Gaspendelleitung war so ausgelegt, dass nur Gas - keine Flüssigkeit - zwischen Trennapparat und Gasraum des Rührkessels ausgetauscht werden kann. Im zweiten Bereich des Schrägklärers, 25 bis 40 cm vom Suspensionseintritt entfernt, fand die Trennung von Flüssigphase und Feststoff statt. Den abgetrennten Feststoff führte man in den Rührkessel zurück, die Mutterlauge wurde entfernt.

Der Rührkessel war ausgestattet mit Schrägblattrührer und Strombrecher. Die Messung der Rührleistung erfolgte über einen elektrischen Motor mit Drehmomentmessung aus Drehzahl und Drehmoment. Weiterhin wies der Rührkessel mehrere Dosiereinheiten mit Dosierpumpen auf, sowie eine Elektrode zur pH-Wert-Messung und einen Temperaturfühler. Weiterhin war im Rührkessel ein Füllstandsensorm vorhanden, der die Austragspumpe am flüssigkeitsseitigen Anschluss des Trennapparats so regelte, dass der Stand im Rührkessel im Wesentlichen konstant bleibt. Feststoff wurde vom Trennapparat wieder in den Rührkessel zurückgeführt. Durch den Flüssig-gasförmig-Trennapparat wurde über die Pendelleitung Gas in den Rührkessel zurückgeführt (Druckausgleich, keine Pumpe oder Regelung). Die anfallende Gasmenge unterlag Schwankungen und kann nur abgeschätzt werden, liegt aber bei der vorliegenden Apparatur im Bereich von einigen Millilitern bis zu wenigen Litern pro Stunde Betriebszeit.

Der Gasraum - etwa 2 Liter - im Rührkessel wurde während der Durchführung der Fällung mit 40 l/h Stickstoff gespült.

Man setzte die folgenden wässrigen Lösungen ein:

Wässrige Lösung (A.1): 5,356 mol NaOH pro kg Lösung und 2,1 mol NH_3 pro kg Lösung, hergestellt aus 25 Gew.-% wässriger NaOH und 25 Gew.-% wässriger Ammoniaklösung.

Wässrige Lösung (B.1): 0,55 mol pro kg Lösung Nickelsulfat, 0,55 mol pro kg Lösung Kobaltsulfat, und 0,55 mol pro kg Lösung Mangansulfat, hergestellt durch Auflösen der entsprechenden Hydratkomplexe in Wasser.

Wässrige Lösung (C.1): 6,25 mol NaOH pro kg Lösung.

Man dosierte wässrige Lösungen (A.1), (B.1) über Dosierpumpen; Lösung (C.1) wurde so dosiert, dass der pH Wert im Rührkessel konstant bleibt (pH-Regelung).

Versuchsdurchführung

Zu Beginn legte man im Reaktorsystem 8 l Ammoniumsulfatlösung mit einer Konzentration von 45,9 g/l vor und erwärmte auf 45°C.

12

Man stellte die Ammoniumsulfatlösung durch Zugabe von Lösung (C.1) auf pH 11,3 ein, gemessen in abgekühlter Lösung bei 23°C. Dann dosierte man über Dosierpumpen die Lösungen (B.1) und (A.1) bei konstantem Massestrom (1060,9/462,9 g/h) in die turbulente Zone der Nähe der Rührblätter des Rührkessels des Reaktorsystems zu. Durch eine Regeleinrichtung hielt man den pH-Wert mittels Zugabe von Lösung (C.1) konstant bei 11,3 (gemessen bei 23°C). Es bildete sich eine Suspension von Übergangsmetallhydroxid (Molverhältnis in den Partikeln: Ni:Co:Mn = 32:34:34). Nach 2 Stunden wurden der Zufluss von (B.1) auf 525,4 g/h erhöht, und der Sollwert der pH Regelung auf 11,4 eingestellt.

Der Inhalt des Rührkessels wurde während der Reaktion fortwährend durchmischt, wobei eine mechanische Arbeit von ca. 45 Watt am Inhalt geleistet wurde. Der spezifische Leistungseintrag im Rührkessel betrug damit etwa 3,5 Watt pro Liter. Im Schrägklärer wurde weder Rührleistung eingebracht noch geheizt.

Die Gesamtdauer der Dosierung betrug 24,08 Stunden, dann wurde noch 15 min ohne Zulauf nachgerührt.

Während des Reaktionsverlaufs wurde wie oben beschrieben der Flüssigkeitsstand im Rührkessel durch Abzug von Mutterlauge aus dem Schrägklärer konstant gehalten. Insgesamt wurde etwa 30 l Mutterlauge abgezogen.

Durch Messung der Feststoffgehalte im Rührkessel und im Trennapparat wurde ermittelt, dass der Feststoffgehalt im Trennapparat etwa 3% der Gesamtmenge an Feststoff im gesamten Reaktorsystem (Rührkessel und Schrägklärer) betrug.

Man erhielt eine Suspension von Übergangsmetallhydroxid ÜH.1, das ein molares Verhältnis Ni:Co:Mn von 32:34:34 aufwies. Die in Rührkessel und Schrägklärer befindliche Übergangsmetallhydroxidsuspension wurde über eine Filternutsche filtriert, der Filterkuchen wurde mit Wasser gewaschen und bei 105°C über einen Zeitraum von 18 Stunden unter Zutritt von Luft getrocknet. Die so erhältlichen sphärischen Partikel hatten eine Zusammensetzung von 20 Gew.-% Nickel, 22 Gew.-% Kobalt und 21 Gew.-% Mangan, jeweils bezogen auf die Partikel, und lagen in teilweise oxidierte Form vor. Die sphärischen Partikel wurden gesiebt (Maschenweite 50 µm; Grobgut: 0,6%) und die Stampfdichte bestimmt (1,68 kg/l). Es wurden 3,46 kg ÜH.1 erhalten. Eine Teilmenge wurde in Wasser suspendiert und durch Lichtstreuung die Teilchengröße bestimmt (Malvern Mastersizer 2000). Die mittlere Teilchengröße D50 betrug 8,69 µm, bei schmaler Partikeldurchmesser-Verteilung, D10 = 6,33 µm; D90 = 12,01 µm. Das Verhältnis D10/D50 wurde zu 0,728, das Verhältnis D90/D50 wurde zu 1,382 berechnet.

Die erhaltenen Partikel waren fast ideal sphärisch, geschätztes Halbachsenverhältnis etwa 1,2-1,6, gemessen durch SEM Aufnahmen an den Pulvern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Suspension durch Fällung eines Feststoffs aus einer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Rührgefäß mindestens zwei Lösungen von Salzen miteinander vereinigt, wodurch ein schwerlöslicher Feststoff gebildet wird, wobei man kontinuierlich oder diskontinuierlich jeweils Anteile an Suspension entnimmt, die so entnommenen Anteile in einer Kombination von zwei Trennapparaten bearbeitet, wobei man in einem ersten Trennapparat, der gewählt wird aus Flüssig-gasförmig-Trennapparaten, Gas abtrennt, und wobei man in einem zweiten Trennapparat, der gewählt wird aus Fest-flüssig-Trennapparaten, Mutterlauge von gefälltem schwerlöslichem Feststoff abtrennt und die Mutterlauge abzieht, und wobei man den so abgetrennten oder angereicherten Feststoff der Reaktionsmischung wieder zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im zweiten Trennapparat Feststoff in der Mutterlauge anreichert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssig-gasförmig-Trennapparat ausgebildet ist als ein Rohr, das einen Winkel im Bereich von 1 bis 30° zur Horizontalen aufweist und an dessen oberem Ende sich eine Verbindung zu einer Leitung befindet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass schwerlösliche Feststoffe gewählt werden aus Hydroxiden und Carbonaten von Übergangsmetallen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass schwerlösliche Feststoffe gewählt werden aus gemischten Hydroxiden und Carbonaten von Nickel, Kobalt und Mangan.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den zweiten Trennapparat wählt aus Sedimentierern.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man im ersten Trennapparat durch das Rühren im Rührgefäß in die Suspension eingebrachte Gasblasen abtrennt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich von 5 bis 20 Vol.-% der Suspension in den beiden Trennapparaten ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man während des Abziehens von Mutterlauge und Wieder-Zuführens von abgetrenntem bzw. angereichertem Feststoff Lösungen von Salzen dosiert.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% des ausgefällten Feststoffs im Flüssig-gasförmig-Trennapparat befindet.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% des ausgefällten Feststoffs im Fest-flüssig-Trennapparat befinden.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Kombination von zwei Trennapparaten um einen Schrägklärer handelt, der zwei Abschnitte aufweist, von denen der eine als Flüssig-gasförmig-Trennapparat und der andere als Fest-flüssig-Trennapparat fungiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/059194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01D9/00 C01G1/00	B01D21/00 C01G53/00
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)		
B01D C01B C01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal , CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	DE 10 2006 015538 AI (STARCK H C GMBH CO KG [DE]) 11 October 2007 (2007-10-11) cited in the application page 4, paragraphs 16, 19, 20 page 5, paragraphs 24, 25 page 6, paragraphs 31, 34 -----	1-12
X	wo 2004/032260 A2 (VARTA AUTOMOTIVE SYSTEMS GMBH [DE]; BAEUERLEIN PETER [DE]; SCHULTHEIS) 15 April 2004 (2004-04-15) page 9, lines 1-23 page 10, lines 11-21 -----	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
1 July 2014		09/07/2014
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 Besana, Soni a

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/059194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102006015538 AI	11-10-2007	AU 2007233846 AI	11-10 -2007
		CA 2644955 AI	11-10 -2007
		CN 101415474 A	22-04 -2009
		CN 102198959 A	28- 09-2011
		DE 102006015538 AI	11-10 -2007
		DE 102006062762 AI	31-01 -2008
		EP 2007493 A2	31-12 -2008
		EP 2386339 AI	16-11 -2011
		JP 5227306 B2	03-07 -2013
		JP 2009531173 A	03-09 -2009
		JP 2013018705 A	31-01 -2013
		KR 20090006143 A	14-01 -2009
		KR 20140066257 A	30-05 -2014
		MY 147484 A	14-12 -2012
		RU 2008142837 A	10- 05-2010
		SG 170820 AI	30-05 -2011
		TW 200808436 A	16-02 -2008
		TW 201336581 A	16-09 -2013
		US 2011300470 AI	08-12 -2011
		WO 2007113102 A2	11- 10-2007
		ZA 200808016 A	29- 07-2009

WO 2004032260 A2	15-04-2004	AU 2003280296 AI	23-04-2004
		CN 1685541 A	19-10-2005
		DE 10245467 AI	08-04-2004
		EP 1543573 A2	22-06-2005
		JP 2006515950 A	08-06-2006
		KR 20050073456 A	13-07-2005
		WO 2004032260 A2	15-04-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/059194

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01D9/00	B01D21/00
	C01G1/00	C01G53/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B01D C01B C01G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal , CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2006 015538 AI (STARCK H C GMBH CO KG [DE]) 11. Oktober 2007 (2007-10-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Absätze 16, 19, 20 Seite 5, Absätze 24, 25 Seite 6, Absätze 31, 34 -----	1-12
X	wo 2004/032260 A2 (VARTA AUTOMOTIVE SYSTEMS GMBH [DE] ; BAEUERLEIN PETER [DE] ; SCHULTHEIS) 15. April 2004 (2004-04-15) Seite 9, Zeilen 1-23 Seite 10, Zeilen 11-21 -----	1-12
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Juli 2014		09/07/2014
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 Besana, Soni a

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/059194

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102006015538 AI	11-10-2007	AU 2007233846 AI	11-10 -2007
		CA 2644955 AI	11-10 -2007
		CN 101415474 A	22-04 -2009
		CN 102198959 A	28- 09-2011
		DE 102006015538 AI	11-10 -2007
		DE 102006062762 AI	31-01 -2008
		EP 2007493 A2	31-12 -2008
		EP 2386339 AI	16-11 -2011
		JP 5227306 B2	03-07 -2013
		JP 2009531173 A	03-09 -2009
		JP 2013018705 A	31-01 -2013
		KR 20090006143 A	14-01 -2009
		KR 20140066257 A	30-05 -2014
		MY 147484 A	14-12 -2012
		RU 2008142837 A	10- 05-2010
		SG 170820 AI	30-05 -2011
		TW 200808436 A	16-02 -2008
		TW 201336581 A	16-09 -2013
		US 2011300470 AI	08-12 -2011
		WO 2007113102 A2	11- 10-2007
		ZA 200808016 A	29- 07-2009

WO 2004032260 A2	15-04-2004	AU 2003280296 AI	23-04-2004
		CN 1685541 A	19-10-2005
		DE 10245467 AI	08-04-2004
		EP 1543573 A2	22-06-2005
		JP 2006515950 A	08-06-2006
		KR 20050073456 A	13-07-2005
		WO 2004032260 A2	15-04-2004
