

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 209/68, 209/84, 211/63, C25B 3/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/34224 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 2000 (15.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09515 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 1999 (06.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 56 376.0 7. Dezember 1998 (07.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOTZEM, Jörg [DE/DE]; Albert-Einstein Allee 8c, D-67117 Limburgerhof (DE). KOBER, Reiner [DE/DE]; Im Schlittweg 20, D-67136 Fußgönheim (DE). FREDE, Markus [DE/DE]; Greifswalder Strasse 5, D-69214 Eppelheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHODS FOR PRODUCING OR PURIFYING ONIUM HYDROXIDES BY MEANS OF ELECTRODIALYSIS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ODER REINIGUNG VON ONIUMHYDROXIDEN MITTELS ELEKTRODIALYSE (57) Abstract <p>The invention relates to methods for producing or purifying onium hydroxides of elements N, S or P by means of electrodialysis in an electrodialysis device comprising one or several cell units. Each cell unit consists of a bipolar membrane and an anionically selective membrane and a bipolar membrane or a cationically selective membrane is arranged between the last anionically selective membrane and the anode.</p> (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung oder Reinigung von Oniumhydroxiden der Elemente N, S oder P durch Elektrodialyse in einer Elektrodialysevorrichtung mit einer oder mehreren Zelleinheiten, wobei jede Zelleinheit aus einer bipolaren Membran und einer anionenselektiven Membran besteht und sich anodenseitig zwischen der letzten anionenselektiven Membran und der Anode eine bipolare Membran oder eine kationenselektive Membran befindet.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung oder Reinigung von Oniumhydroxiden

mittels Elektrodialyse

10 Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung oder Reinigung von Oniumhydroxiden der Elemente N, S oder P durch Elektrodialyse in einer Elektrodialysevorrichtung mit einer oder mehreren Zelleinheiten, wobei jede Zelleinheit aus einer bipolaren Membran und einer anionenselektiven Membran besteht.

15

Stabile oder wenigstens weitgehend stabile Oniumverbindungen, d.h. die Oniumverbindungen der Elemente N, S und P, spielen in vielen Bereichen der chemischen Synthese oder Analyse eine große Rolle. Insbesondere die Oniumverbindungen des Stickstoffs, d.h. die quaternären Ammoniumverbindungen, decken ein breites Anwendungsspektrum ab. Die quaternären Ammoniumhydroxide, z.B. Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Tetraethylammoniumhydroxid (TEAH) sind starke organische Basen, die bereits seit vielen Jahren bekannt sind. Solche quaternären Ammoniumhydroxide haben eine große Zahl von Anwendungen gefunden, beispielsweise zur Titration von Säuren in organischen Lösemitteln oder als Elektrolyte in der Polarographie. Wäßrige Lösungen von quaternären Ammoniumhydroxiden, insbesondere von TMAH werden häufig als Entwickler für Photoresists in gedruckten Schaltungen und bei der Chipherstellung eingesetzt. Oft erfordert die jeweilige Anwendung jedoch, daß neben den oben bereits genannten

technisch in großen Mengen verfügbaren Ammoniumhydroxiden solche mit größeren organischen Substituenten eingesetzt werden, beispielsweise bei der Anwendung als Phasentransferkatalysatoren oder bei der Zeolithherstellung.

- 5 Bei vielen Anwendungen ist es zudem erforderlich, daß die Ammoniumhydroxide eine hohe Reinheit aufweisen, um beispielsweise die Bildung von Nebenprodukten oder die Verunreinigung von Halbleiterelementen zu verhindern. Die geforderte hohe Reinheit bezieht sich auf Restmengen an Halogeniden, Sulfaten, Carbonaten und dergleichen, beispielsweise bei der Herstellung von
- 10 Halbleiterelementen. Wenn Ammoniumhydroxide bei der Zeolithherstellung eingesetzt werden, so bezieht sich die hohe Reinheit insbesondere auf einen möglichst niedrigen Gehalt an Alkalimetallionen.

- Verschiedene Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumhydroxi-
- 15 den, wie TMAH, TEAH oder TPAH, sind bereits bekannt. Im allgemeinen werden die quaternären Ammoniumhydroxide durch Elektrolyse eines Salzes einer quaternären Ammoniumverbindung in einer elektrochemischen Zelle hergestellt, die eine oder mehrere Membranen aufweist, die zum Austausch von Kationen fähig sind. Die üblicherweise bei solchen Verfahren eingesetzten
- 20 quaternären Ammoniumsalze umfassen Halogenide, Carboxylate, Carbonate und Sulfate.

- Die WO 98/09002 beschreibt die Herstellung von Oniumhydroxiden in einer elektrochemischen Zelle. Die Druckschrift beschreibt ein Elektrodialyseverfahren
- 25 unter Verwendung einer Zelleinheit, die vier Volumina aufweist, wobei die Zelleinheit durch eine anodenseitige bipolare Membran, eine erste, die Zelle teilende Membran und eine zweite, die Zelle teilende Membran definiert ist. Detailliert beschrieben werden Zellaufbauten, die unterschiedliche Anordnungen

bipolarer Membranen mit jeweils einer anionenselektiven und einer oder mehreren kationenselektiven Membranen als Zellteiler aufweisen.

Die EP 0 824 346 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Hydroxyverbindungen in einer elektrochemischen Zelle, wobei die Zelleinheit eine bipolare Membran und eine kationische Membran aufweist. Beschrieben werden weiterhin Zellanordnungen, die neben der auf zwei Membranen aufgebauten Zelle noch weitere Membranen, in der Regel anionische Membranen, aufweisen.

10

Die WO 98/44169 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oniumhydroxiden aus einem entsprechendem Oniumsalz und zur Reinigung solcher Oniumhydroxide. Beschrieben wird u.a. eine Anordnung elektrochemischer Zellen, wobei mindestens eine erste elektrochemische Zelle und eine zweite elektrochemische Zelle eingesetzt werden. Die erste Art elektrochemischer Zellen weist eine bipolare Membran und mindestens eine weitere Zellbegrenzung auf, wobei die mindestens eine weitere Zellbegrenzung beispielsweise eine nicht-ionische mikroporöse Diffusionsbarriere wie Sieb, Filter, Diaphragma etc. oder eine ionische Zellbegrenzung, wie eine kationenselektive Membran sein kann. Die zweite elektrochemische Zelle kann eine oder mehrere bipolare Membranen und einen oder mehrere Zellteiler aufweisen, wobei als Zellteiler kationenselektive Membranen und anionenselektive Membranen als mitumfaßt angegeben werden. Gemäß der Patentbeschreibung dient die zweite Zellanordnung dem Zweck unerwünschte Mengen an Säure aus der Lösung zu entfernen, die ursprünglich in den Kreislauf eingespeist wurde. Der Einsatz einer Elektrodialyseeinheit, bei der eine Einheitszelle eine bipolare und eine anionische Membran aufweist wobei sich anodenseitig zwischen der letzten anionenselektiven Membran und der Anode eine bipolare Membran oder eine kationenselektive Membran befindet, zur Herstellung von Oniumhydroxiden, wird in der Druckschrift nicht offenbart.

J.R. Ochoa, Gomez und M. Tarancon Estrada beschreiben in *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, (1991), Short Communication, die Synthese quaternärer Ammoniumhydroxide in einer Elektrolysezelle, die eine Anionenaustauschmembran aufweist. Gemäß dem in der Durchschrift beschriebenen Verfahren werden
5 quaternäre Ammoniumhydroxide erhalten, die noch einen hohen Gehalt an Halogeniden aufweisen.

Die US-A 4 578 161 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumhydroxiden durch Elektrolyse, wobei eine Elektrolysezelle eingesetzt
10 wird, die eine Anionenaustauschmembran aufweist. Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Lösungen von quaternären Ammoniumhydroxiden zeichnet sich ebenfalls durch einen hohen Restgehalt an Bromid aus.

Die US-A 5 286 354 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen Hydroxiden und Alkoxiden durch Elektrolyse. Das beschriebene Verfahren betrifft den Einsatz einer Elektrolysezelle, bei der die Volumina welche die jeweilige Elektrode enthalten durch eine Anionenaustauschmembran getrennt
15 sind. Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Lösungen anorganischer Hydroxide weisen sehr hohe Restgehalte an Bromid auf.
20

Da elektrodialytische Verfahren in der Regel mit mehr als nur einer Zelleinheit durchgeführt werden, führt ein komplexer Aufbau einer Zelleinheit, wie er im Stand der Technik oft beschrieben wird, in Abhängigkeit von der Zahl der in der
25 Elektrodialysevorrichtung verwendeten Zelleinheit zu einem kostspieligen und störanfälligen System. Es ist daher wünschenswert, die Komplexität der Zelleinheit so gering wie möglich zu halten, um die Kosten der Elektrodialysevorrichtung gering und die Stabilität so hoch wie möglich zu halten. Ein Nachteil der aus dem Stand der Technik bekannten Systeme und

Elektrodialysevorrichtungen besteht weiterhin darin, daß die voluminösen Oniumionen, beispielsweise quaternäre Ammoniumionen, während des Elektrodialysevorgangs eine kationenselektive Membran passieren müssen. Durch die limitierte Porengröße einer solchen Membran ist es mit dem aus dem Stand
5 der Technik bekannten Verfahren nicht möglich, Oniumhydroxide herzustellen, deren Kationen ein großes Volumen aufweisen. Die Herstellung solcher Oniumhydroxide erforderte bislang daher einen komplexen Zellaufbau, der die Sicherheit der Elektrodialysevorrichtung beeinträchtigt und die Wirtschaftlichkeit eines solchen Herstellungsverfahrens beeinträchtigt.

10

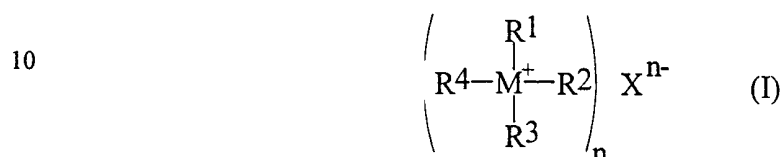
Zudem weisen die aus dem Stand der Technik bekannten Zellaufbauten einen weiteren Nachteil auf, da sich produktthaltige Stoffströme in direktem Kontakt mit der Anode bzw. Kathode mit der Kathode befinden. Dieser Kontakt kann zur Bildung von Verunreinigungen in den Stoffströmen sowie zu einer verminderten
15 Lebensdauer des Anoden- bzw. Kathodenmaterials führen.

Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Oniumhydroxiden bzw. ein Verfahren zu deren Reinigung zur Verfügung zu stellen, das einen einfachen Aufbau einer Zelleinheit gewährleistet,
20 die Herstellung von Oniumhydroxiden ermöglicht, die Kationen großen Volumens aufweisen und zudem die Lebensdauer des Anoden- und Kathodenmaterials verlängert wobei gleichzeitig Stoffströme mit einem geringen Gehalt an Verunreinigungen erhalten werden.

25 Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe wird durch ein Verfahren bereitgestellt, bei dem ein Salz einer Oniumverbindung in einer Elektrodialysevorrichtung mittels eines Elektrodialyseverfahrens in das Oniumhydroxid überführt wird, wobei eine Zelleinheit der Elektrodialysevorrichtung aus einer bipolaren Membran und einer anionenselektiven Membran besteht wobei sich

anodenseitig zwischen der letzten anionenselektiven Membran und der Anode eine bipolare Membran oder eine kationenselektive Membran befindet.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von
 5 Oniumhydroxiden der Elemente N, S oder P durch Elektrodialyse in einer Elektrodialysevorrichtung, die eine Anode, eine Kathode sowie eine oder mehrere Zelleinheiten mit jeweils einem Säure- und Basekreislauf aufweist, bei dem eine Lösung eines Oniumsalzes der allgemeinen Formel (I)



worin M für N, S oder P; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander
 15 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen oder zwei der Reste R^1 bis R^4 zusammen mit M einen heterocyclischen Ring bilden, X^- für ein n-wertiges Anion und n für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

20

in den Basekreislauf einer Zelleinheit eingebracht und einer Elektrodialyse unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß jede Zelleinheit aus einer bipolaren Membran und einer anionenselektiven Membran besteht und wobei sich
 25 anodenseitig zwischen der letzten anionenselektiven Membran und der Anode eine bipolare Membran oder eine kationenselektive Membran befindet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht M für Stickstoff (N).

Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können jeweils unabhängig voneinander für einen
5 linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit etwa 1 bis etwa 20 C-Atomen stehen. Beispiele für solche Reste sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl, n-Butyl-, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Isooctyl-, Nonyl-, Decyl-, Isodecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Isotridecyl-, Hexadecyl-
10 und Oktadecylgruppen. R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können zudem gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen substituiert sein. Beispiele für solche funktionellen Gruppen sind Hydroxygruppen oder Estergruppen.

Beispiele für mit Hydroxygruppen substituierte Reste R^1 bis R^4 sind
15 Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Hydroxypentyl und deren höhere Homologen sowie Isomere davon.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stehen R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen und
20 insbesondere lineare oder verzweigte Alkylreste mit etwa 2 bis etwa 5 C-Atomen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander für Propyl, Isopropyl oder Butyl.

Die Reste R^1 bis R^4 , wie sie oben definiert wurden, können weiterhin
25 Alkoxysubstituenten aufweisen. Beispiele für solche Reste R^1 bis R^4 sind Ethoxyethyl, Butoxymethyl, Butoxybutyl und dergleichen.

X steht in Formel (I) für ein n-wertiges Anion. Vorzugsweise handelt es sich dabei um ein Anion einer Brönsted-Säure. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht X für F, Cl, Br, I, SO_4 , R^5SO_4 , HSO_4 , CO_3 , HCO_3 , R^5CO_3 oder R^5CO_2 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, wobei R^5 für einen
5 linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen steht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht X für ein Anion aus der
10 Gruppe der Halogene, insbesondere für Cl und Br.

Beispiele für Oniumsalze der Formel (I), die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind Tetramethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetraethylammo-
15 niumbromid, Tetrapropylammoniumchlorid, Tetrapropylammoniumbromid, Tetra-n-octylammoniumbromid, Tetraisopropylammoniumchlorid, Tetraisopropylammoniumbromid, Trimethylhydroxyethylammoniumchlorid, Trimethylmethoxyethylammoniumchlorid, Tripropylhydroxyethylammoniumchlorid, Tripropylmethoxyethylammoniumchlorid, Triisopropylhydroxyethylammonium-
20 chlorid, Triisopropylmethoxyethylammoniumchlorid, Dimethyldihydroxyethylammoniumchlorid, Methyltrihydroxyethylammoniumchlorid, Phenyltrimethylammoniumchlorid, Phenyltriethylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Benzyltriethylammoniumchlorid, Dimethylpyrrolidoniumbromid, Dimethylpiperidiniumbromid, Diisopropylimidazoliniumbromid, N-
25 Alkylpyridiniumbromide und dergleichen. Die entsprechenden quaternären Ammoniumsulfate, Carbonate, Phosphate und Carboxylate können ebenso eingesetzt werden.

Beispiele für quaternäre Phosphoniumhalogenide, wie sie durch Formel (I) beschrieben werden und im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind Tetramethylphosphoniumbromid, Tetraethylphosphoniumbromid, Tetrapropylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Trimethylhydroxyethylphosphoniumbromid, Dimethyldihydroxyethylphosphoniumbromid, Methyltrihydroxyethylphosphoniumbromid, Phenyltrimethylphosphoniumbromid, Phenyltriethylphosphoniumbromid oder Benzyltrimethylphosphoniumbromid. Ebenso einsetzbar sind die oben genannten Verbindungen, bei denen als Anion eines der bereits im Rahmen der Beschreibung der Formel (I) genannten Anionen vorliegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Oniumsalz Tetrapropylammoniumbromid eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Elektrodialysevorrichtungen mit einer Vielzahl dünner Membranen durchgeführt. Elektrodialysevorrichtungen weisen üblicherweise einen stapelartigen Aufbau auf. Ein solcher Stapel besteht in der Regel aus Elektroden (Anoden und Kathode) an beiden Enden des Stapels und einer Reihe von Membranen und Dichtungen, die eine Vielzahl von separaten Volumina bilden, die durch die Membranen voneinander getrennt sind. Häufig werden die Volumina, welche die Elektroden enthalten, mit Elektrolytflüssigkeiten befüllt, die üblicherweise Anolyt und Katholyt genannt werden.

Der Stapel zwischen den Elektroden weist häufig eine Vielzahl sich wiederholender Membrananordnungen auf. Eine einzelne sich pro Stapel mehrfach wiederholende Membranfolge wird üblicherweise und insbesondere im Rahmen des vorliegenden Textes als Zelleinheit bezeichnet. Eine solche Zelleinheit weist in der Regel mehrere parallele Volumina zwischen den

einzelnen, die Zelleinheit bildenden Membranen auf. Eine der Elektrodialyse zu unterziehende Lösung wird in der Regel durch eine der Anzahl der Volumina der Zelleinheiten des gesamten Stapels bestimmte Zahl von Zuleitungen befüllt. Stapel, welche die Gesamtheit der Elektrodialysevorrichtung bilden, können
5 beispielsweise nur eine Art von Zelleinheit aufweisen, es können jedoch auch mehrere verschiedene Arten von Zelleinheiten pro Stapel vorliegen.

Eine Elektrodialysevorrichtung, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommt, weist eine oder mehrere Zelleinheiten mit besonders
10 einfachem Aufbau auf. Die Zahl m der pro Elektrodialysevorrichtung verwendeten Zelleinheiten kann bis zu etwa 1000 betragen, in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt sie zwischen etwa 50 und etwa 150, beispielsweise bei etwa 100.

15 Eine im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Zelleinheit besteht aus einer bipolaren Membran und einer anionenselektiven Membran.

Bipolare Membranen weisen eine anionenselektive und eine kationenselektive Schicht eines Ionenaustauschmaterials auf. Um Wasser spalten zu können,
20 müssen die Schichten der bipolaren Membran derart ausgerichtet sein, daß die anionenselektive Membranschicht in Richtung der Anode und die kationenselektive Membranschicht in Richtung der Kathode liegt. Wenn durch eine solche Anordnung ein Strom fließt, wird eine zwischen den beiden Membranen der bipolaren Membran liegende Wasserschicht in Hydroxylionen auf
25 der Anodenseite und Protonen auf der Kathodenseite aufgespalten.

Einen weiteren Bestandteil der Zelleinheit stellt eine anionenselektive Membran dar. Die anionenselektive Membran ist zwischen der bipolaren Membran und der Anode, also anodenseitig von der bipolaren Membran, angeordnet.

5 Fig. 1 erläutert den Aufbau einer beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zelleinheit. Eine bipolare Membran (1) erzeugt im zwischen Kathode (2) und Anode (3) liegenden elektrischen Feld durch Wasserspaltung H^+ und OH^- Ionen. Anodenseitig zur bipolaren Membran ist eine Anionenaustauschermembran (4) angeordnet, die für Anionen X^- durchlässig ist. Das Oniumsalz MX (5) wird nun
10 in das zwischen bipolarer Membran und Anionenaustauschermembran befindliche Volumen gefüllt. Während des Elektrodialysevorgangs wandert das Anion X^- durch die Anionenaustauschermembran im elektrischen Feld zwischen Kathode (2) und Anode (3) in Richtung Anode. Das Kation M^+ wird durch die Anionenaustauschermembran zurückgehalten. Mit Fortschreiten der
15 Elektrodialyse findet sich daher im Volumen zwischen bipolarer Membran (1) und Anionenaustauschermembran (4) nur noch OH^- Ionen als Gegenionen für M^+ . Das von bipolarer Membran (1) und Anionenaustauschermembran (4) umschlossene Volumen wird im Rahmen des vorliegenden Textes auch „Basekreislauf“ genannt.

20

Anodenseitig zur Anionenaustauschermembran kann das Anion X^- mit einem in der bipolaren Membran (1) der darauffolgenden Zelleinheit erzeugten Proton koordinieren.

25 Erfindungsgemäß wird, wie in Fig. 1 dargestellt, zwischen die letzte anodenseitig angeordnete Anionenaustauschermembran (4) und die Anode (3) eine weitere bipolare Membran (8) eingefügt. Dies dient dem Schutz der Anode vor Korrosion und dem Vermeiden chemischer Verunreinigung. Das durch Anionenaustauschermembran (4) und eine darauffolgende bipolare Membran (1

oder 8) gebildete Volumen (7) wird im Rahmen des vorliegenden Textes „Säurekreis“ genannt. Die zwischen Kathode (2) und Anode (3) und der jeweils nächsten bipolaren Membran (1 oder 8) liegenden Volumina werden Katholyt (9) und Anolyt (10) genannt. Die Zahl m steht für die Zahl der in Fig. 1 in eckigen
5 Klammern eingeschlossenen Zelleinheiten.

Fig. 2 zeigt eine weitere Zelleinheit, die im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Im Unterschied zum in Fig. 1 beschriebenen Zellaufbau fehlt die bipolare Membran
10 (8), und es sind als Begrenzungsmembranen kathodenseitig und anodenseitig jeweils eine Kationenaustauschermembran (11) und (12) vorhanden. Die in Fig. 2 beschriebene Membrananordnung verhindert den direkten Kontakt der Verbindungen in den mit (7) bezeichneten Kreisläufen mit der Anode bzw. der Kathode, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen bzw. Kontamination der
15 Elektroden verhindert werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist daher die Kathode der Elektrodialysevorrichtung von der kathodenseitig ersten Zelleinheit durch eine kationenselektive Membran getrennt.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Anode der Elektrodialysevorrichtung von der anodenseitig ersten Zelleinheit durch eine kationenselektive Membran und die Kathode der Elektrodialysevorrichtung von der kathodenseitig ersten Zelleinheit ebenfalls durch eine kationenselektive
25 Membran getrennt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun eine Lösung eines Oniumsalzes MX (5) in den Basekreislauf der in der Elektrodialysevorrichtung

enthaltenen Zelleinheiten eingebracht. Die Elektrodialyse wird mit einer Stromdichte von etwa 1 bis etwa 20 A/d², insbesondere bei etwa 5 bis etwa 10 A/dm² durchgeführt.

- 5 Die Temperatur während der Elektrodialyse beträgt etwa 20 bis etwa 60°C, insbesondere etwa 30 bis etwa 50°C, beispielsweise etwa 40°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise als Batch-Verfahren angewandt.

10

Hierbei wird die Elektrodialyse für einen Zeitraum von etwa 12 bis 100 Stunden, insbesondere etwa 20 bis etwa 60 Stunden durchgeführt. Leitfähigkeit und Stromstärke können dabei während der gesamten Laufzeit konstant bleiben, es ist jedoch ebenso möglich, das erfindungsgemäße Verfahren mit während der

15 Laufzeit variablen Parametern zu betreiben.

Das Oniumsalz MX wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der Regel ab dem Basenkreis in Form einer Lösung in einem protischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus zwei oder protischen Lösungsmitteln zugeführt. Als protische

20 Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und dgl. Gegebenenfalls kann als Lösemittel ein Gemisch aus Wasser und einer wasserlöslichen, OH-Gruppen tragenden Verbindung oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen eingesetzt werden.

25

Die Konzentration des zugegebenen Oniumsalzes im protischen Lösemittel oder dem Gemisch aus zwei oder mehr protischen Lösemitteln beträgt etwa 0,1 bis etwa 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 60 Gew.-%. In einer bevorzugten

Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Konzentration etwa 5 bis 40 Gew.-%, beispielsweise etwa 10, 15 oder 20 Gew.-%.

5 Anolyt- und Katholytkreislauf können beispielsweise mit Wasser oder dem für das Oniumsalz verwendeten Lösemittel gefüllt sein, es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, wenn beide Kreisläufe mit einer Brönsted-Säure, beispielsweise einer Schwefelsäurelösung mit einer Konzentration von etwa 1 bis 10 Gew.-% befüllt werden.

10 Zur Einstellung der Leitfähigkeit wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der Säurekreis mit einer etwa 0,1 bis 1 Gew.-%igen Lösung einer Säure HY befüllt, wobei Y ein beliebiges Anion einer Brönsted-Säure sein kann, in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung jedoch für das Anion X des Oniumsalzes des MX steht.

15

Als bipolare Membranen eignen sich alle kommerziell erhältlichen Membranen wie BP-1 (Hersteller: Tokuyama Corp.) oder die auf Polysulfonbasis hergestellten Typen von Aqualytics.

20 Als Anionenaustauschermembranen können ebenfalls alle bekannten Typen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Typen Neosepta AM3, ACLE-SP, AMH oder AHA-2 (Hersteller: Tokuyama Corp.) oder Selemion AMH oder AMP (Hersteller: Asahi Glass) oder Ionac-Membranen der MA-Serie, beispielsweise MA 3148, 3236 oder
25 3475 (Hersteller: SYBRON), eingesetzt.

Als Kationenaustauschermembranen können alle gängigen Typen eingesetzt werden. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform werden die Membranen

CMH, CMX, C66-10F (Hersteller: Tokuyama Corp.) oder Membranen der NAFION-Reihe, beispielsweise 117, 350 oder 450 (Hersteller: DoPont) eingesetzt.

- 5 Als Anodenmaterialien können eine Vielzahl von Materialien eingesetzt werden. Beispielsweise können Metallanoden, wie titaniumbeschichtete Elektroden, Tantal, Zirkonium, Hafnium oder deren Legierungen eingesetzt werden. Im allgemeinen weisen die Anoden einen nicht passivierbaren und katalytischen Film auf, der Edelmetalle, wie Platin, Iridium, Rhodium oder deren Legierungen oder
- 10 eine Mischung elektrisch leitfähiger Oxide, wobei mindestens eines der Oxide ein Edelmetall wie Platin, Iridium, Ruthenium, Palladium oder Rhodium enthält.

- Die Kathoden können ebenfalls jegliches leitfähiges Material aufweisen. Vorzugsweise ist das leitfähige Material unter den herrschenden Bedingungen
- 15 stabil, und die Kathode weist ein Material auf, das eine geringe Überspannung für Wasserstoffentwicklung aufweist. Beispiele für als Kathoden verwendbare Materialien umfassen rostfreien Stahl, Nickel, Titan, Graphit oder Eisen.

- Das im Rahmen des vorliegenden Textes beschriebene, erfindungsgemäße
- 20 Verfahren kann zur Herstellung von Oniumsalzen der Elemente N, S und P eingesetzt werden. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht jedoch darin, beispielsweise Oniumhydroxide der genannten Elemente einer Reinigung zu unterziehen. Hierzu wird der Basekreislauf der Zelleinheiten mit einer entsprechenden, in Wasser dissoziierbare Verunreinigungen enthaltenden Lösung
- 25 eines Oniumhydroxids beschickt und der Elektrodialyse unterzogen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zur Reinigung von Oniumhydroxiden der Elemente N, S oder P durch Elektrodialyse in einer

Elektrodialysevorrichtung mit einer Anode, einer Kathode sowie einer oder mehreren Zelleinheiten, die jeweils einen Säuren- und einen Basekreislauf aufweisen, bei dem eine in Wasser dissoziierbare Verunreinigungen enthaltende Lösung eines Oniumhydroxids der allgemeinen Formel (I), worin M für N, S oder P, R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander von einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, X für OH und n für die Zahl 1 steht, in den Basekreislauf der Zelleinheit eingebracht und einer Elektrodialyse unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß jede Zelleinheit aus einer bipolaren Membran und einer anionenselektiven Membran besteht, wobei sich anodenseitig zwischen der letzten anionenselektiven Membran und der Anode eine bipolare Membran oder eine kationenselektive Membran befindet.

Die Erfindung wird nachfolgend durch weitere Beispiele erläutert:

BEISPIELE

Beispiel 1

In eine Dreikreiselektrodialysezelle entsprechend Fig. 2, bestehend aus einer Ruthenium-mischoxidanode, einer Stahlkathode und fünf Zelleinheiten, bipolaren Membranen (Typ Polysulfon, Aqualytics), Anionenaustauschermembranen (ACLE-SP Tokuyama Corp.) und Kationenaustauschermembranen (C66-10F, Tokuyama Corp.) wurde der Basenkreis mit einer 10 Gew.-%igen Tetrapropylammoniumbromid-Lösung befüllt. Der Säurekreis wurde mit einer 0,6 %igen HBr-Lösung beschickt, während im Anolyt und Katholyt-Kreislauf eine 5 %ige Schwefelsäurelösung zirkulierte. Die Temperatur betrug in allen Kreisläufen

40°C. Bei einer Stromstärke von 8 A/dm² und einer Leitfähigkeit von 100 mS im Säurekreis erhielt man eine 8,74-%ige Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung mit einem Restbromid-Gehalt von 27 ppm. Der Restgehalt an Na- und K-Ionen betrug ≤ 1 ppm.

5

Beispiel 2

Unter identischen Bedingungen wie in Beispiel 1 erhält man bei 5,7 A/dm² eine 8,50-%ige Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung mit einem Restbromid-Gehalt von 20 ppm. Der Gehalt an Na- und K-Ionen beträgt ≤ 1 ppm.

10

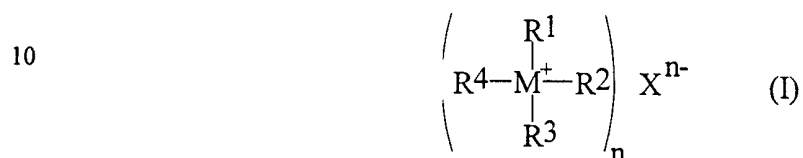
Beispiel 3

Unter den identischen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde ein 10 Gew.-%-ige Tetrabutylammoniumbromidlösung elektrolysiert. Bei einer Stromstärke von 8 A/dm² erhielt man 8,50%-iger Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung mit einem Restbromid-Gehalt von 20 ppm.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oniumhydroxyden der Elemente N, S oder
 5 P durch Elektrodialyse in einer Elektrodialysevorrichtung, die eine Anode, eine Kathode sowie eine oder mehrere Zelleinheiten mit jeweils einem Säuren- und einem Basenkreislauf aufweist, bei dem eine Lösung eines Oniumsalzes der allgemeinen Formel I



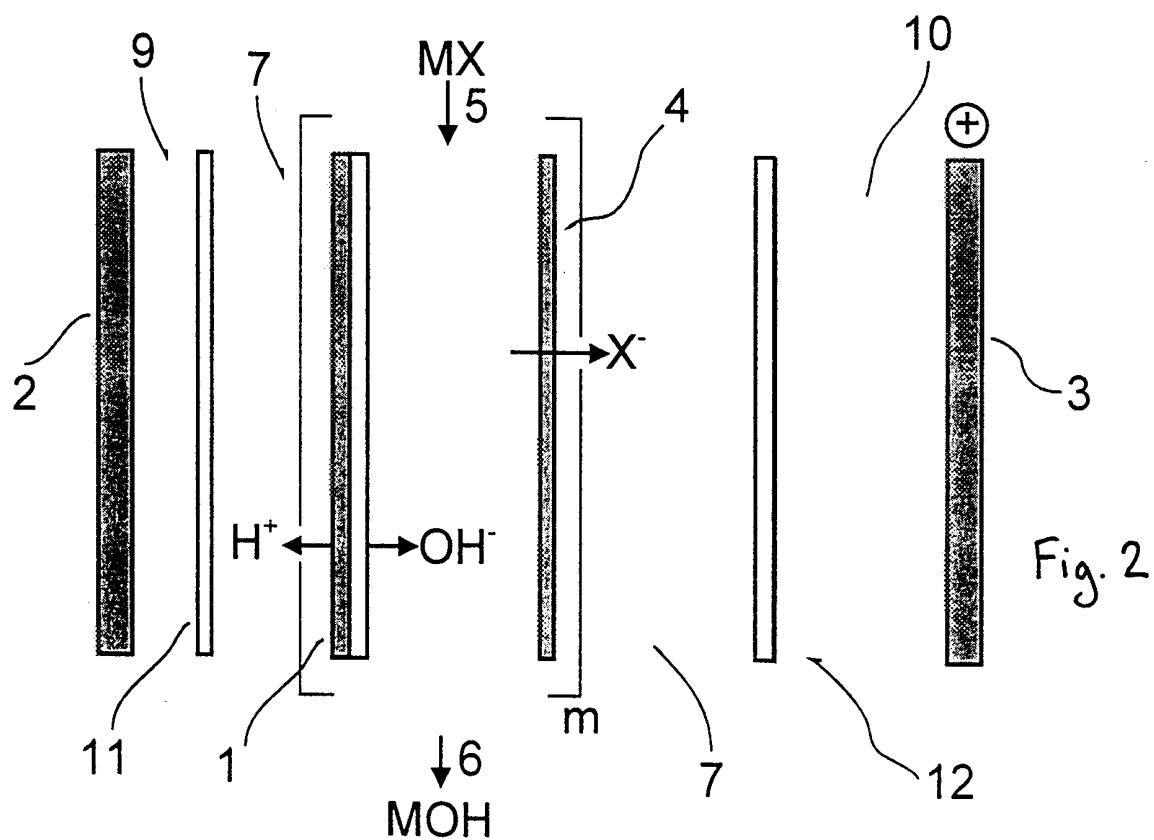
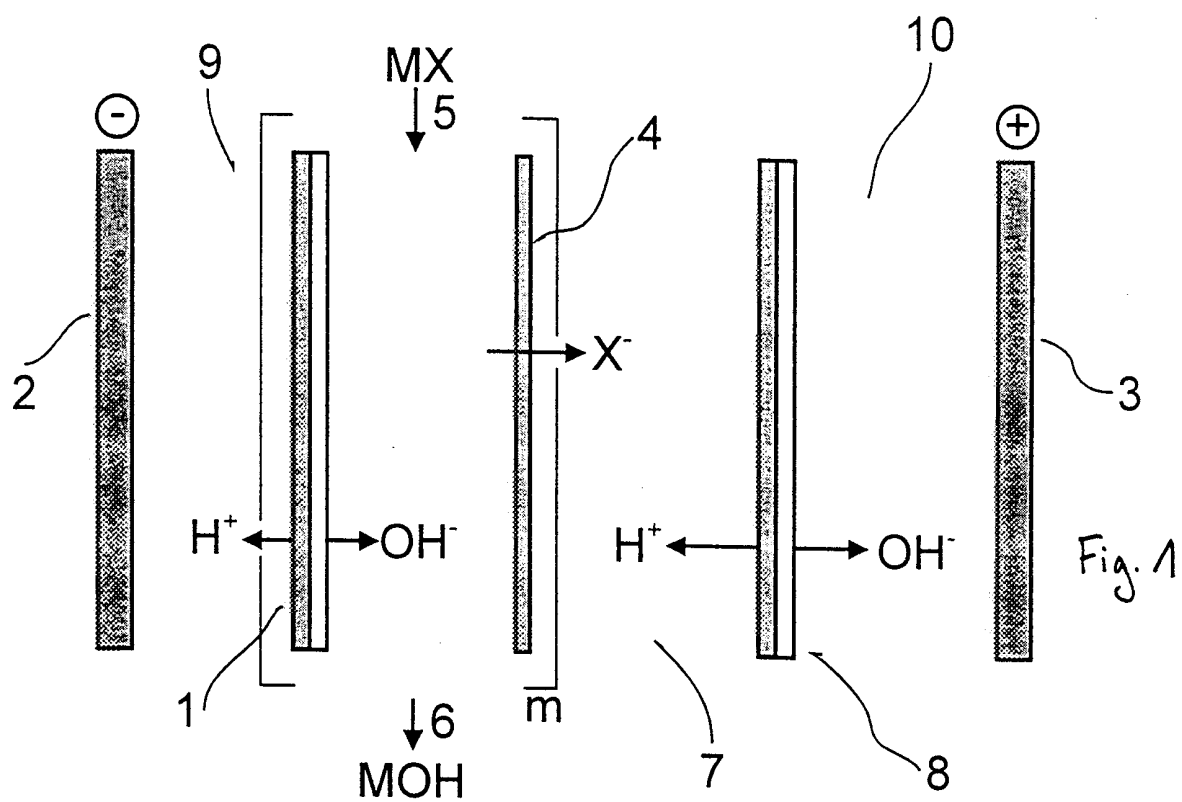
15 worin M für N, S oder P; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen substituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen stehen oder zwei der Reste R^1 bis R^4 zusammen mit M einen heterocyclischen Ring
 20 bilden, X^- für ein n-wertiges Anion und n für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

in den Basenkreislauf der Zelleinheit eingebracht und einer Elektrodialyse unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß jede Zelleinheit aus einer bipolaren Membran und einer anionenselektiven Membran besteht und
 25 sich anodenseitig zwischen der letzten anionenselektiven Membran und der Anode eine bipolare Membran oder eine kationenselektive Membran befindet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen.
- 5
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X für das Anion einer Brönsted-Säure steht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
10 X für F, Cl, Br, J, SO_4 , R^5SO_4 , HSO_4 , CO_3 , HCO_3 , R^5CO_3 , oder R^5CO_2 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon und R^5 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen steht.
- 15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß M für N steht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
20 die Kathode der Elektrodialysevorrichtung von der kathodenseitig ersten Zelleinheit durch eine kationenselektive Membran getrennt ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
25 die Anode der Elektrodialysevorrichtung von der anodenseitig ersten Zelleinheit durch eine kationenselektive Membran und die Kathode der Elektrodialysevorrichtung von der kathodenseitig ersten Zelleinheit ebenfalls durch eine kationenselektive Membran getrennt ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz in einem protischen Lösemittel oder einem Gemisch aus zwei oder mehr protischen Lösemitteln gelöst ist.
- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz in einem Gemisch aus Wasser und einer wasserlöslichen, OH-Gruppen tragenden Verbindung oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen gelöst ist.
- 10
10. Verfahren zur Reinigung von Oniumhydroxyden der Elemente N, S oder P durch Elektrodialyse in einer Elektrodialysevorrichtung mit einer Anode, einer Kathode sowie einer oder mehreren Zelleinheiten, die jeweils einen Säuren- und einen Basenkreislauf aufweisen, bei dem eine in Wasser
- 15
- dissoziierbare Verunreinigungen enthaltende Lösung eines Oniumhydroxyds der allgemeinen Formel I, worin M für N, S oder P; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 20 C-
- 20
- Atomen, X für OH und n für die Zahl 1 stehen, in den Basenkreislauf der Zelleinheit eingebracht und einer Elektrodialyse unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß jede Zelleinheit aus einer bipolaren Membran und einer anionenselektiven Membran besteht und sich anodenseitig zwischen der letzten anionenselektiven Membran und der Anode eine bipolare
- 25
- Membran oder eine kationenselektive Membran befindet.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/09515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/68 C07C209/84 C07C211/63 C25B3/00

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)

IPC 7 C07C C25B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 44169 A (SACHEM INC) 8 October 1998 (1998-10-08) cited in the application page 11, paragraph 2; pages 25-27; figures 9-11	1-10
X	EP 0 870 532 A (SACHEM INC) 14 October 1998 (1998-10-14) page 2 -page 9; figures 6,10	1-10
A	EP 0 834 345 A (SACHEM INC) 8 April 1998 (1998-04-08) cited in the application abstract; figures 1-6	1-10
A	EP 0 834 346 A (SACHEM INC) 8 April 1998 (1998-04-08) abstract; figures 1-8	1-10
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2000

Date of mailing of the international search report

20/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/09515

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 09002 A (SACHEM INC) 5 March 1998 (1998-03-05) cited in the application abstract; figures 1-6	1-10
A	US 5 389 211 A (SHARIFIAN HOSSEIN ET AL) 14 February 1995 (1995-02-14) the whole document	1-10
A	WO 88 07975 A (ALUSUISSE) 20 October 1988 (1988-10-20) abstract; claim 1; figures 1-6	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09515

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9844169 A	08-10-1998	US 5853555 A AU 6793198 A	29-12-1998 22-10-1998
EP 0870532 A	14-10-1998	US 5904823 A JP 11001788 A	18-05-1999 06-01-1999
EP 0834345 A	08-04-1998	US 5709790 A CA 2217626 A CN 1185350 A JP 10204671 A SG 53090 A	20-01-1998 03-04-1998 24-06-1998 04-08-1998 28-09-1998
EP 0834346 A	08-04-1998	US 5753097 A CA 2217625 A CN 1185489 A JP 10225624 A SG 53093 A	19-05-1998 03-04-1998 24-06-1998 25-08-1998 28-09-1998
WO 9809002 A	05-03-1998	US 5833832 A AU 4237297 A CN 1234080 A EP 0944747 A	10-11-1998 19-03-1998 03-11-1999 29-09-1999
US 5389211 A	14-02-1995	CA 2118275 A DE 69420356 D EP 0652041 A JP 7188080 A	09-05-1995 07-10-1999 10-05-1995 25-07-1995
WO 8807975 A	20-10-1988	AU 610158 B AU 1543388 A EP 0309509 A ES 2006407 A GR 88100210 A HU 52005 A	16-05-1991 04-11-1988 05-04-1989 16-04-1989 31-01-1989 28-06-1990

PCT/EP 99/09515

IPK 7 C07C209/68 C07C209/84 C07C211/63 C25B3/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C25B

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)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 44169 A (SACHEM INC) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 11, Absatz 2; Seiten 25-27; Abbildungen 9-11	1-10
X	EP 0 870 532 A (SACHEM INC) 14. Oktober 1998 (1998-10-14) Seite 2 -Seite 9; Abbildungen 6,10	1-10
A	EP 0 834 345 A (SACHEM INC) 8. April 1998 (1998-04-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen 1-6	1-10
A	EP 0 834 346 A (SACHEM INC) 8. April 1998 (1998-04-08) Zusammenfassung; Abbildungen 1-8	1-10

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 2000

Abendedatum des internationalen Forschungsberichts

20/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ri,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rufet, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 99/09515

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 09002 A (SACHEM INC) 5. März 1998 (1998-03-05) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen 1-6	1-10
A	US 5 389 211 A (SHARIFIAN HOSSEIN ET AL) 14. Februar 1995 (1995-02-14) das ganze Dokument	1-10
A	WO 88 07975 A (ALUSUISSE) 20. Oktober 1988 (1988-10-20) Zusammenfassung; Anspruch 1; Abbildungen 1-6	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int: onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09515

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9844169 A	08-10-1998	US 5853555 A AU 6793198 A	29-12-1998 22-10-1998
EP 0870532 A	14-10-1998	US 5904823 A JP 11001788 A	18-05-1999 06-01-1999
EP 0834345 A	08-04-1998	US 5709790 A CA 2217626 A CN 1185350 A JP 10204671 A SG 53090 A	20-01-1998 03-04-1998 24-06-1998 04-08-1998 28-09-1998
EP 0834346 A	08-04-1998	US 5753097 A CA 2217625 A CN 1185489 A JP 10225624 A SG 53093 A	19-05-1998 03-04-1998 24-06-1998 25-08-1998 28-09-1998
WO 9809002 A	05-03-1998	US 5833832 A AU 4237297 A CN 1234080 A EP 0944747 A	10-11-1998 19-03-1998 03-11-1999 29-09-1999
US 5389211 A	14-02-1995	CA 2118275 A DE 69420356 D EP 0652041 A JP 7188080 A	09-05-1995 07-10-1999 10-05-1995 25-07-1995
WO 8807975 A	20-10-1988	AU 610158 B AU 1543388 A EP 0309509 A ES 2006407 A GR 88100210 A HU 52005 A	16-05-1991 04-11-1988 05-04-1989 16-04-1989 31-01-1989 28-06-1990