

(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
27. Mai 2010 (27.05.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/057582 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B01J 31/24 (2006.01) *B01J 31/40* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/007955
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
6. November 2009 (06.11.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2008 057 857.6
18. November 2008 (18.11.2008) DE
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **OXEA GMBH** [DE/DE]; Otto-Roelen-Str. 3, 46147 Oberhausen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **GREB, Wolfgang** [DE/DE]; Buchenstrasse 160, 46535 Dinslaken (DE). **KLEIN, Thomas** [DE/DE]; Laubstrasse 30, 46149 Oberhausen (DE). **LUKAS, Rainer** [DE/DE]; Holunderweg 13, 45133 Essen (DE). **SCHMID, Klaus** [DE/DE]; In den Drieschen 21, 46539 Dinslaken (DE). **ZGORZELSKI, Wolfgang** [DE/DE]; Thüringerstrasse 20, 46149 Oberhausen (DE). **FISCHBACH, Andreas** [DE/DE]; Mühldorfer Strasse 7, 84419 Schwindegg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/057582 A1

(54) **Title:** METHOD FOR RECLAIMING RHODIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS COMPRISING RHODIUM COMPLEX BONDS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR RÜCKGEWINNUNG VON RHODIUM AUS RHODIUMKOMPLEXVERBINDUNGEN ENTHALTENDEN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for reclaiming rhodium from aqueous solutions by treating with an ion exchange resin. The aqueous solution occurs as a used catalyst solution in the hydroformylation of olefins and the subsequent oxidative digestion and splitting of insoluble rhodium bonds in water.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Rhodium aus wässrigen Lösungen durch Behandeln mit einem Ionenaustauscherharz. Die wässrige Lösung fällt als gebrauchte Katalysatorlösung bei der Hydroformylierung von Olefinen und nachfolgendem oxidativen Aufschluss und Abtrennung in Wasser unlöslicher Rhodiumverbindungen an.

Verfahren zur Rückgewinnung von Rhodium aus
Rhodiumkomplexverbindungen enthaltenden wässrigen Lösungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Rhodium aus Rhodiumkomplexverbindungen enthaltenden wässrigen Lösungen. Die Rhodiumkomplexverbindungen bilden zusammen mit überschüssig eingesetzten Komplexligenanden unter anderem ein Katalysatorsystem, das – wie in der DE-PS 26 27 354 beschrieben – zur Hydroformylierung von Olefinen eingesetzt wird. Das Katalysatorsystem bildet sich unter Reaktionsbedingungen aus Rhodium und einem wasserlöslichen organischen Phosphin, das im Überschuss eingesetzt wird. Seine Wasserlöslichkeit beruht auf der Anwesenheit von Sulfonsäuregruppen, die in dem organischen Phosphin vorhanden sind. Der Phosphor-Ligand wird bevorzugt als Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisulfonat verwendet.

Bei längerem Gebrauch des Katalysatorsystems nimmt die Selektivität der Umsetzung ab. Diese Selektivitätsminderung ist zum einen auf das Einwirken von Katalysatorgiften, wie Eisencarbonyl, das sich durch Einwirken von Kohlenmonoxid auf die Wand des Reaktors bilden kann, und auf höhersiedende, sich aus den Aldehyden bildende Kondensationsprodukte und zum anderen auf die Verringerung des überschüssig eingesetzten sulfonierten Phosphins durch Oxidation zu Phosphinoxiden oder Abbau zu aromatischen Sulfonsäuren zurückzuführen. Daneben entstehen aus den Phosphinen durch die Reduktion von Sulfonsäuregruppen auch Phosphinsulfide. Da weder Phosphinoxide noch Phosphinsulfide noch aromatische Sulfonsäuren im Hydroformylierungskatalysator erwünscht sind, ist es erforderlich, die verbrauchte Katalysatorlösung zu ersetzen. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit ist es notwendig, aus dieser Katalysatorlösung das Rhodium abzutrennen und zurückzugewinnen.

EP 0 255 673 A2 behandelt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Rhodium aus Rhodiumkomplexverbindungen enthaltenden wässrigen Lösungen, die als Katalysatorphase bei der Hydroformylierung von Olefinen verwendet werden und die nach längerem Gebrauch keine zufriedenstellende Selektivität und Produktivität in der Hydroformylierungsreaktion mehr aufweisen. Diese wässrige Rhodiumkomplexverbindungen enthaltende Lösung wird zunächst mit dem Salz einer Carbonsäure im Überschuss, bezogen auf Rhodium, versetzt und anschließend mit einem Oxidationsmittel behandelt. Je g-Atom Rhodium werden der wässrigen Lösung 20 bis 500 und insbesondere 40 bis 300 mol Carbonsäuresalz zugesetzt. Im Verlauf der Oxidation bilden sich wasserunlösliche Rhodiumverbindungen, die sich als ölige Schicht von der wässrigen Phase abscheiden. Die abgeschiedenen Rhodiumverbindungen werden dann, gegebenenfalls nach Zugabe eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, durch einfache Phasentrennung entfernt.

Eine Weiterentwicklung des aus der EP 0 255 673 A2 bekannten Rhodiumrückgewinnungsverfahrens wird in der EP 0 367 957 A2 beschrieben. Nach dieser Arbeitsweise erfolgt der Oxidationsschritt mit Wasserstoffperoxid in Kombination mit Sauerstoff.

Nach den bekannten Verfahren liegt die Rhodiumrückgewinnungsrate bei 94 bis 98 % des ursprünglich vorhandenen Rhodiums. Das restliche Rhodium verbleibt in der wässrigen Lösung und der Stand der Technik erwähnt nur, dass diese Rhodiummenge gesondert zurückgewonnen werden kann, ohne näher auf die Rückgewinnungsmethode für diese Restmenge einzugehen. Die Rückgewinnung von Rhodium aus den Rhodium haltigen Stoffströmen, die bei der Hydroformylierungsreaktion oder Oxo-Synthese anfallen, mittels Ionenaustauscherharzen ist im Stand der Technik bekannt. Nach der in der WO 02/096555 A1 beschriebenen Ausführungsform wird die Hydroformylierungsreaktion in einer homogenen, organischen Flüssigkeit, die den gelösten Rhodium-Phosphin-Katalysator und überschüssiges Phosphin sowie Aus-

gangsolefin und gebildete Reaktionsprodukte enthält, durchgeführt. Der nach Aldehydabtrennung anfallende Rhodium haltige Stoffstrom wird aufkonzentriert, einer oxidativen Behandlung unterzogen und anschließend in einer weiteren Reaktionszone mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Triphenylphosphin behandelt. Schließlich wird die so vorbehandelte Lösung auf ein saures Ionenaustauscherharz gegeben. Für die Bindung des Rhodiums auf dem Ionenaustauscherharz haben sich solche mit Sulfonsäuregruppen in der protonierten Form bewährt. Zur Rückgewinnung des Rhodiums wird das beladene Ionenaustauscherharz mit umzusetzendem Olefin, gelöst in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, und einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff behandelt. Die Rhodium haltige, eluierte Flüssigkeit wird anschließend in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt.

Ein weiteres Verfahren zur Rückgewinnung von Rhodium aus Produktströmen, die bei der Hydroformylierung von Olefinen in einer homogenen organischen Phase anfallen, ist aus WO 02/20451 A1 bekannt. Die Umsetzung erfolgt mit einem homogen gelösten, vorzugsweise nicht mit Liganden modifizierten Rhodiumkomplex als Katalysator. Rhodium wird aus den anfallenden Stoffströmen an einem basischen Ionenaustauscherharz gebunden, das Stickstoff haltige Reste als Ankergruppen enthält. Zur Rückgewinnung des Rhodiums wird das Ionenaustauscherharz verbrannt und Rhodium aus den Ascherückständen entfernt.

Auch nach der Lehre von DE 20 45 416 A1 erfolgt die Wiedergewinnung von Rhodium aus den organischen Produktströmen der Oxoreaktion mittels basischer Ionenaustauscherharze. Das in dem organischen Medium homogen gelöste, nicht mit Liganden modifizierte Rhodiumcarbonylat wird an einem basischen Ionenaustauscherharz gebunden. Zur Regenerierung wird das beladene Harz mit einem Gemisch aus niederen Alkanolen, Wasser und wasserlöslichen aliphatischen Aminen in Gegenwart von molekularem Sau-

erstoff behandelt. Das Rhodium haltige Eluat wird eingedampft und Rhodium zu einer für die Oxoreaktion geeigneten Form aufgearbeitet.

Für die Rückgewinnung von Rhodium mittels Ionenaustauscherharzen aus wässrigen Lösungen, die als Katalysatorphase bei der Hydroformylierung von Olefinen verwendet werden, gibt der Stand der Technik nur wenige Hinweise. Nach der Lehre der EP 0 355 837 A2 kann eine wässrige, Rhodium haltige Lösung mit einem basischen oder sauren Ionenaustauscherharz behandelt werden, um Rhodium zu binden. Das bekannte Verfahren erfordert jedoch zunächst, das Ionenaustauscherharz mit einer ionischen Organophosphorverbindung, beispielsweise mit Triphenylphosphinmonosulfonsäure, zu modifizieren. Durch Behandeln des beladenen Harzes mit einer Lösung, die eine Organophosphorverbindung, beispielsweise Triphenylphosphin, gelöst enthält, kann Rhodium von dem modifizierten Ionenaustauscherharz eluiert werden.

Aufgrund der hohen Kosten für Rhodium ist es wünschenswert, die restlichen Rhodiummengen aus den wässrigen Lösungen, die nach Abtrennung der wasserunlöslichen Rhodiumverbindungen nach den Oxidationsverfahren gemäß EP 0 255 673 A2 und EP 0 367 957 A2 anfallen, möglichst vollständig zurückzugewinnen. Die Rückgewinnung dieser Restmengen ist jedoch nicht unproblematisch, da die Rhodiumkonzentration in der angefallenen wässrigen Lösung nur noch sehr gering ist. Ebenfalls enthält die wässrige Lösung eine vergleichsweise hohe Salzkonzentration an sulfonierten Phosphinoxiden, die sich während des Oxidationsschritts durch den Zerfall des Rhodium-Phosphin-Komplexes und durch die Oxidation der im Überschuss vorhandenen sulfonierten Phosphine bilden. Zudem wird bei der oxidativen Behandlung ein wasserlösliches Salz einer Carbonsäure im Überschuss in Bezug auf Rhodium zugesetzt. Nach der Lehre von EP 0 255 673 A2 erschweren jedoch zu hohe Salzkonzentrationen die Rhodiumrückgewinnung.

Es besteht daher der Bedarf an einem Verfahren zur Rückgewinnung der Restmengen an Rhodium aus Rhodiumkomplexverbindungen enthaltenden wässrigen Lösungen, die als Katalysatorphase bei der Hydroformylierung von Olefinen verwendet werden und die anschließend einer oxidativen Behandlung unterzogen werden, auf eine einfache Weise.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass aus der bei der oxidativen Rückgewinnung von Rhodium aus Rhodiumkomplexen anfallenden wässrigen Lösung, die als Katalysatorphase bei der Hydroformylierung von Olefinen verwendet wird und die wasserlösliche Rhodiumkomplexe enthält, Restmengen des Rhodiums zurückgewonnen werden können, wenn diese wässrige Lösung mit einem Ionenaustauscherharz behandelt wird.

Die Erfindung besteht daher in einem Verfahren zur Rückgewinnung von Rhodium aus Rhodiumkomplexverbindungen enthaltenden wässrigen Lösungen, die als Katalysatorphase bei der Hydroformylierung von Olefinen verwendet werden, bei dem man die wässrige Katalysatorlösung mit einem Oxidationsmittel behandelt und das als in Wasser unlösliche Verbindung abgeschiedene Rhodium abtrennt. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass man die nach Abtrennung der abgeschiedenen Rhodiumverbindung erhaltene wässrige Lösung mit einem Ionenaustauscherharz behandelt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die in der wässrigen Lösung vorhandenen Restmengen an Rhodium durch Behandeln mit einem Ionenaustauscherharz wirksam auf dem Ionenaustauscherharz niederschlagen lassen. Die Behandlung erfolgt im Allgemeinen bei Normaldruck, obwohl die Anwendung höherer Drücke, beispielsweise bis 0,5 MPa auch möglich ist. Auch müssen keine besonderen Vorkehrungen, wie das Arbeiten unter Synthesegas getroffen oder ein zusätzliches, gezieltes Modifizieren der Ionenaustauscherharze mit Komplexbildnern, die das Rhodium binden, vorgenommen werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wässrige, Restmengen an Rhodium enthaltende Lösung unter Luft auf das

kommerziell erhältliche Ionenaustauscherharz gegeben. Dabei kann das Ionenaustauscherharz mit der rhodiumhaltigen Lösung bei jeglicher Temperatur in Kontakt gebracht werden. Bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur muss man jedoch mit verhältnismäßig langen Kontaktzeiten rechnen, um eine ausreichende Rhodiumabscheidung zu erzielen. Wählt man zu hohe Temperaturen, ist eine Schädigung des Ionenaustauscherharzes aufgrund seiner begrenzten Temperaturstabilität zu befürchten. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 60 bis 120°C, insbesondere von 60 bis 90°C, und bei Normaldruck. Dennoch ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf das Einstellen eines bestimmten Temperaturbereichs beschränkt und die jeweilige Temperatur kann den individuellen Erfordernissen entsprechend eingestellt werden.

Als Ionenaustauscherharze können basische, saure oder funktionalisierte Ionenaustauscherharze verwendet werden, die als kommerzielle Produkte zur Verfügung stehen.

Zu den basischen Ionenaustauscherharzen zählen solche, die primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Aminogruppen enthalten. Besondere Bedeutung haben Ionenaustauscherharze auf Polystyrolbasis, die tertiäre Aminogruppen oder quartäre Aminogruppen in der Basenform enthalten, erlangt. Beispiele für schwach- bis starkbasische Ionenaustauscherharze sind Amberlit IR 45 oder Dowex 4. Besondere technische Bedeutung haben makroretikuläre Typen, wie Amberlyst A21, Lewatit MP62, Lewatit MP64, Imac A20, Zerolit G, Amberlit IRA93 oder Amberlyst A26 erlangt.

Schwach oder stark saure Ionenaustauscherharze enthalten beispielsweise die Carboxylat- oder die Sulfonsäuregruppe, die an eine Polymermatrix auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren gebunden sind. Die Carboxylatgruppe kann beispielsweise von aromatischen Carbonsäuren oder aliphatischen Carbonsäuren abgeleitet werden und die Sulfonsäuregruppe von

aromatischen oder aliphatischen Sulfonsäuren. Ein stark saures Ionenaustauscherharz ist beispielsweise Amberlyst 15 oder Amberlyst DPT-1.

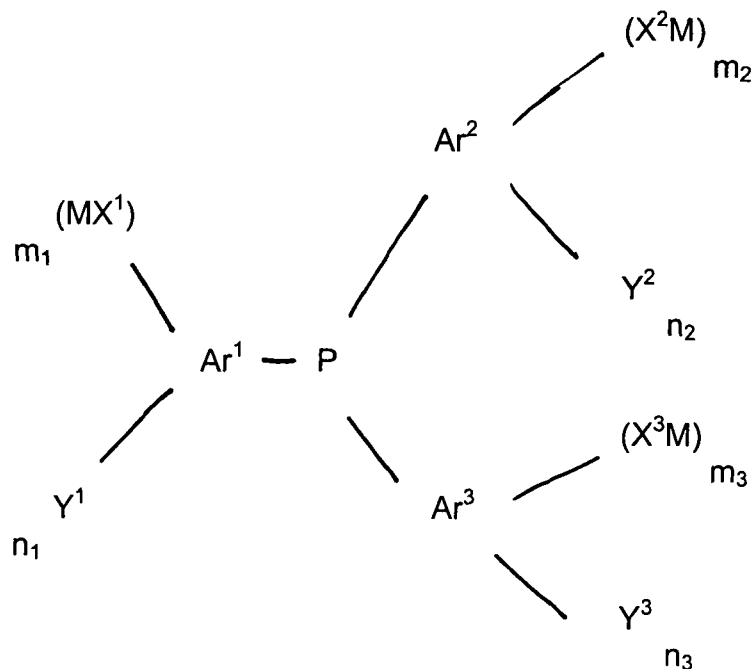
Neben basischen oder sauren Ionenaustauscherharzen können auch funktionalisierte Ionenaustauscherharze verwendet werden. Solchen funktionalisierte Ionenaustauscherharze basieren auf einem Polymergerüst, beispielsweise auf quervernetztem Polystyrol, an dem Gruppen gebunden sind, die keine ausgeprägten Säure/Base-Eigenschaften aufweisen sondern die komplexbildenden Charakter besitzen, beispielsweise Thioharnstoff-, Benzylamin-, Imidazol-, Thiol-, Mercaptophenylamino-, Aminoethylamino-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl-, Alkylthioharnstoff- oder Polyamin-Gruppen. Als besonders gut geeignet haben sich Ionenaustauscherharze mit Thioharnstoff- und Alkylthioharnstoffgruppen mit C1 bis C5-Alkylresten erwiesen. Derartige Harze stehen beispielsweise unter der Bezeichnung Lewatit Monoplus kommerziell zur Verfügung.

Die dem Rhodiumrückgewinnungsverfahren zugeführten Lösungen stammen aus der oxidativen Aufarbeitung einer wässrigen Lösung, die als Katalysatorphase bei der Hydroformylierung von Olefinen verwendet wird. Das Arbeiten mit einer wässrigen Katalysatorlösung, die Rhodiumkomplexverbindungen und im Überschuss eingesetzte Komplexliganden gelöst enthält, ist beispielsweise aus DE 26 27 354 C1 bekannt und diese Prozessführung wird auch als zweiphasiges oder heterogenes Hydroformylierungsverfahren bezeichnet. Nach längerem Gebrauch zeigt die wässrige Katalysatorlösung keine zufriedenstellende Selektivität in der Hydroformylierungsreaktion mehr. Sie wird aus dem Prozess ausgeschleust und darin enthaltenes Rhodium wird zurückgewonnen, beispielsweise nach einem oxidativen Aufschluss, gemäß EP 0 255 673 A2 oder EP 0 367 957 A2. Nach Abtrennen der sich dabei abscheidenden wasserunlöslichen Rhodiumverbindungen wird eine wässrige Lösung erhalten, die noch gelöstes Rhodium in einer Restkonzentration üblicherweise von 2 bis 10 ppm enthält. Die Restkonzentration an gelöstem Rhodium kann dabei über einen breiten Bereich schwanken, weil der

oxidative Aufschluss der gebrauchten wässrigen Katalysatorlösung nicht immer die optimalen Ergebnisse liefert und daher schwankende Restmengen an Rhodium in der wässrigen Lösung verbleiben.

Die nach dem oxidativen Aufschluss erhaltene wässrige Lösung besitzt eine vergleichsweise hohe Salzkonzentration, üblicherweise in einem Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, berechnet als Trockensubstanz und bezogen auf die wässrige Lösung. Der Feststoff besteht im Wesentlichen aus wasserlöslichen Carbonsäuresalzen, die während der oxidativen Behandlung der gebrauchten, wässrigen Katalysatorlösung im Allgemeinen in einer Menge von 20 bis 500, insbesondere 40 bis 300 mol je g-Atom Rhodium zugesetzt werden, aus dem wasserlöslichen Komplexligenanden sowie aus seinen wasserlöslichen, während der Hydroformylierungsreaktion gebildeten Abbau- und Umwandlungsprodukten, beispielsweise Phosphinsulfiden, und aufgrund der oxidativen Behandlung gebildeten Phosphinoxiden.

Bei den wasserlöslichen Komplexligenanden handelt es sich insbesondere um Phosphine der Formel



Hierin steht Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 jeweils für eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, Y^1 , Y^2 , Y^3 jeweils für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe, ein Halogenatom, eine OH-, CN-, NO₂- oder R¹R²N-Gruppe, in der R¹ und R² jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist; X¹, X², X³ bedeutet jeweils einen Carboxylat-(COO⁻) und/oder Sulfonat-(SO₃⁻)-Rest, n₁, n₂, n₃ sind gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 5, M stellt ein Alkalimetallion, das Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions oder ein Ammonium- oder quartäres Alkylammoniumion der allgemeinen Formel N(R³R⁴R⁵R⁶)⁺ dar, in der R³, R⁴, R⁵, R⁶ jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und m₁, m₂, m₃ sind gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 3, wobei mindestens eine Zahl m₁, m₂ oder m₃ gleich oder größer 1 ist.

In der wässrigen Katalysatorlösung liegt neben dem am Rhodium komplexgebundenen Liganden auch noch überschüssiger Ligand vor. Durch den Oxidationsschritt wird nicht nur der im Überschuss vorhandene Komplexligand, sondern auch der Rhodiumkomplex selbst angegriffen, wobei auch der Ligand in die entsprechenden Phosphinoxide überführt wird und der ursprünglich vorhandene Rhodium-Komplex auseinanderfällt.

Neben den gelösten Salzen sind in der nach dem oxidativen Aufschluss erhaltenen wässrigen Lösung auch noch organische Bestandteile in geringen Mengen zugegen, beispielsweise höhersiedene Produkte wie Aldole, Kondensationsprodukte und gegebenenfalls Lösungsvermittler, falls der wässrigen Katalysatorlösung zugesetzt, um in der Hydroformylierungsreaktion den Übergang der organischen Reaktanten in die Katalysatorlösung und den des wasserlöslichen Katalysatorsystems in die organische Phase zu begünstigen.

In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die bei dem oxidativen Aufschluss der gebrauchten wässrigen Katalysatorlösung sich abscheidende wasserunlösliche Rhodiumverbindung in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen und wässrige und organische Phase voneinander getrennt. Geeignete organische Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, aliphatische Carbonsäuren und Carbonsäureester, aliphatische und cycloaliphatische Ketone mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Besonders geeignet sind Toluol und Xylol. Anschließend wird die organische Phase mit einer wässrigen, verdünnten Säure gewaschen, wobei das Volumenverhältnis zwischen organischer Phase und wässriger, verdünnter Säure zweckmäßigerweise so gewählt wird, dass die Phasentrennung unproblematisch erfolgt. Nach der Wäsche mit der wässrigen, verdünnten Säure wird die abgetrennte organische Phase nochmals mit Wasser, üblicherweise mit der gleichen Menge, gewaschen.

Für die Säurewäsche der organischen Phase eignen sich anorganische Säuren wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure sowie wasserlösliche organische Säuren mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, die verschiedenen Buttersäuren und Pentansäuren. Üblicherweise besitzt die eingesetzte verdünnte Waschsäure einen Säuregehalt von 5 bis 25 Gew.-%. Vorzugsweise wird verdünnte Schwefelsäure mit einer Konzentration von 5 bis 25 Gew.-% für die Wäsche der organischen Phase verwendet.

Die angefallenen wässrigen Lösungen, bei denen es sich um die nach dem oxidativen Aufschluss der gebrauchten wässrigen Katalysatorlösung erhaltene wässrige Lösung sowie gegebenenfalls um die saure, wässrige Waschlösung aus der Säurewäsche der sich bei der oxidativen Behandlung abscheidenden wasserunlöslichen und in einem organischen Lösungsmittel aufgenommenen Rhodiumverbindungen sowie um das Waschwasser aus der anschließenden Wasserwäsche der organischen Phase handelt, werden getrennt oder in jeglicher Kombination vereint mit einem Ionenaustauscher-

harz behandelt. Vorzugsweise werden sämtliche wässrige Phasen vereinigt und anschließend mit dem Ionenaustauscherharz in Kontakt gebracht. Besonders geeignete Ionenaustauscherharze sind mit Thioharnstoff- oder Alkylthioharnstoffgruppen mit C1-C5-Alkylresten funktionalisierte Harze.

Zur praktischen Durchführung der Abtrennung der Restmengen an Rhodium, die in der wässrigen Lösung noch enthalten sind, bringt man die wässrige Lösung in einem geeigneten Reaktor mit dem Ionenaustauscherharz in Kontakt. Das Ionenaustauscherharz kann zum Beispiel in einem Rohrreaktor als Festbett angeordnet werden, durch das die rhodiumhaltige Flüssigkeit strömt. Das Festbettvolumen und die Größe der Ionenaustauscherharzpartikel können in weiten Bereichen variiert und so den gewählten Reaktionsbedingungen und den Verfahrensgegebenheiten, wie der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit, angepasst werden. Es hat sich bewährt, Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 0,1 bis 2,5, insbesondere von 0,5 bis 1,5 ($V_{\text{wässr. Lösung}} / [V_{\text{Ionenaustauscherharz}} \cdot h]$) einzuhalten. Es handelt sich hierbei um Richtgrößen, die zweckmäßig einzuhalten sind. Bei geringeren Raumgeschwindigkeiten verbessert sich zwar die Rhodiumabscheidung aber der Abscheidungsprozess selbst dauert unverhältnismäßig lange. Bei höheren Raumgeschwindigkeiten wird der Abscheidungsprozess zwar in einem kürzeren Zeitraum bewältigt, die Abscheidung von Rhodium ist dann jedoch nicht vollständig.

Nach einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Arbeitsweise suspendiert man das Ionenaustauscherharz, das in diesem Fall sehr feinteilig sein kann, in der rhodiumhaltigen wässrigen Lösung. Es ist zweckmäßig, die Suspension ständig zu bewegen, zum Beispiel durch Rühren oder Einleiten eines Gases, beispielsweise Luft oder Stickstoff, um den innigen Kontakt zwischen der flüssigen Phase und dem Ionenaustauscherharz zu erzielen. Das Massenverhältnis von flüssiger Phase zu Ionenaustauscherharz kann weitgehend frei und somit den individuellen Erfordernissen entsprechend eingestellt werden. Es hat sich bewährt, je 100 Gew.-teile rhodiumhaltiger

wässriger Lösung 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-teile Ionenaustauscherharz einzusetzen. Für die Durchführung dieser Verfahrensvariante eignen sich zum Beispiel Rührkessel oder Autoklaven.

Bei dieser Arbeitsweise unterliegt das Ionenaustauscherharz jedoch einer mechanischen Belastung und für die Vermischung von wässriger Phase mit dem Ionenaustauscherharz sind die Bedingungen so einzustellen, dass ein Abrieb an der Oberfläche der Harzteilchen oder gar eine mechanische Schädigung der Harzteilchen vermieden wird.

Die wässrige Lösung kann rezirkuliert werden, um durch mehrfache Behandlung der wässrigen Phase die Rhodiumabtrennung zu vervollständigen. Ebenso ist es möglich, die Adsorption in mehreren Stufen durchzuführen, sowohl absatzweise als auch kontinuierliche Reaktionsführung ist möglich.

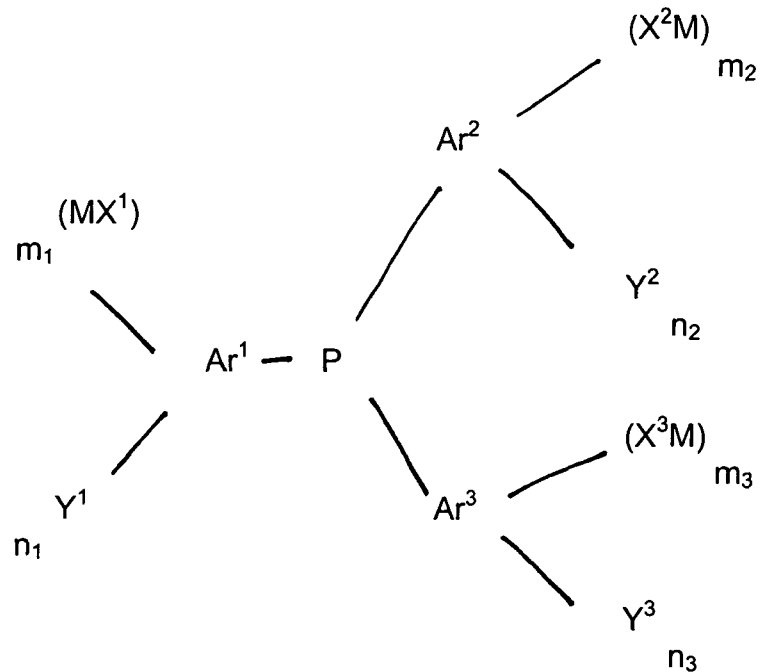
Das neue Verfahren hat sich ausgezeichnet zur Rückgewinnung der Restmengen von Rhodium, die nach dem oxidativen Aufschluss der gebrauchten wässrigen Katalysatorlösung und nach Abtrennen unlöslicher Rhodiumverbindungen in der wässrigen Lösung verbleiben, bewährt. Falls die wasserunlöslichen Rhodiumverbindungen in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen werden und die erhaltene organische Phase noch zusätzlich einer Wäsche mit einer wässrigen, verdünnten Säure und einer anschließenden Wasserwäsche unterzogen wird, können die Rhodiummengen, die hierbei in die wässrige Phase ausgetragen werden, ebenfalls durch das neue Verfahren zurückgewonnen werden. Es ist einfach durchzuführen und besonders bemerkenswert ist, dass es den Einsatz einer bereits aufgearbeiteten, wässrigen, gebrauchten Katalysatorlösung erlaubt, die auf der einen Seite nur noch geringe Mengen an Rhodium enthält aber auf der anderen Seite mit einer hohen Salzfracht beladen ist. Bis zu etwa 98% des Rhodiums im Einsatzprodukt können auf dem Ionenaustauscherharz abgeschieden werden und die Rhodiumkonzentration im behandelten Substrat kann bis unter 0,1 ppm gesenkt werden.

Weiterhin können in der gebrauchten, wässrigen Katalysatorlösung gelöste Schwermetallverbindungen, wie Verbindungen des Eisens, Kobalts, Nickels oder Chroms auf dem Ionenaustauscherharz niedergeschlagen werden. Die nach der erfindungsgemäßen Behandlung angefallenen wässrigen Lösungen weisen daher nur noch einen sehr geringen Schwermetallgehalt auf und können auf einfache Weise entsorgt werden.

Besonders geeignet ist das neue Verfahren für die Aufarbeitung von wässrigen Lösungen, die aus der Hydroformylierungsreaktion von Propylen, Buten-1 oder Gemischen enthaltend Buten-1 und Buten-2 unter Verwendung einer wässrigen Katalysatorlösung und nachfolgendem oxidativen Aufschluss der gebrauchten wässrigen Katalysatorlösung anfallen.

Besonders einfach gestaltet sich die Rückgewinnung des Rhodiums in metallischer oder oxidischer Form, bei der das beladene Ionenaustauscherharz verbrannt wird und das Edelmetall in elementarer Form oder als Oxid zurückbleibt.

Ebenfalls kann das mit Rhodium beladene Ionenaustauscherharz mit einer wässrigen Lösung enthaltend wasserlösliche Phosphine der Formel,



in der die Substituenten die zuvor genannte Bedeutung besitzen, in Gegenwart von Synthesegas, also einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Kontakt gebracht werden. Dabei wird eine wässrige, Rhodium haltige Lösung zurückgewonnen, die beispielsweise in dem nach DE 26 27 354 C1 bekannten heterogenen Hydroformylierungsverfahren als Katalysatorlösung wiederverwendet werden kann.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben. Es ist selbstverständlich nicht auf die wiedergegebenen Ausführungsformen beschränkt.

Allgemeine Versuchsdurchführung:

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Innenthermometer wurden 250 mg wasserfeuchtes Harz der kommerziell erhältlichen Type Lewatit® Monoplus TP214 der Firma Lanxess eingewogen und 50 g der

Rhodium haltigen, wässrigen Lösung zugegeben. Die Suspension wurde unter vorsichtigem Rühren auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur 8 Stunden gerührt. Anschließend wurde der Restgehalt an Rhodium in der wässrigen Lösung mit der GAAS-Methode (Graphitrohratomabsorption) bestimmt.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Einsatzprodukte, ihre Rhodiumgehalte sowie die beobachteten Rhodiumrückgewinnungsquoten wiedergegeben. Das Abwasser (A) fällt nach dem oxidativen Aufschluss der gebrauchten wässrigen Katalysatorlösung an, beispielsweise durchgeführt nach den aus EP 0 255 673 A2 oder EP 0 367 957 A2 bekannten Verfahren. Sich abscheidende wasserunlösliche Rhodiumverbindungen werden mit Toluol in einer Menge, die ein Fünftel der wässrigen Phase entspricht, aufgenommen. Die schwefelsaure Waschlösung (B) wird durch Wäsche der toluolischen Phase mit der gleichen Mengen einer 10 gew.-%igen, wässrigen Schwefelsäure erhalten und das Waschwasser (C) fällt bei der anschließenden Wäsche der mit Schwefelsäure gewaschenen toluolischen Phase mit der gleichen Wassermenge an.

Bei dem Wiedereinsatz der vereinigten wässrigen Lösungen (A), (B) und (C) wird nahezu die gesamte, im Einsatz vorhandene Rhodiummenge zurückgewonnen.

Tabelle 1: Abtrennung von Rhodium aus wässrigen Lösungen mittels Ionenaustauscherharz

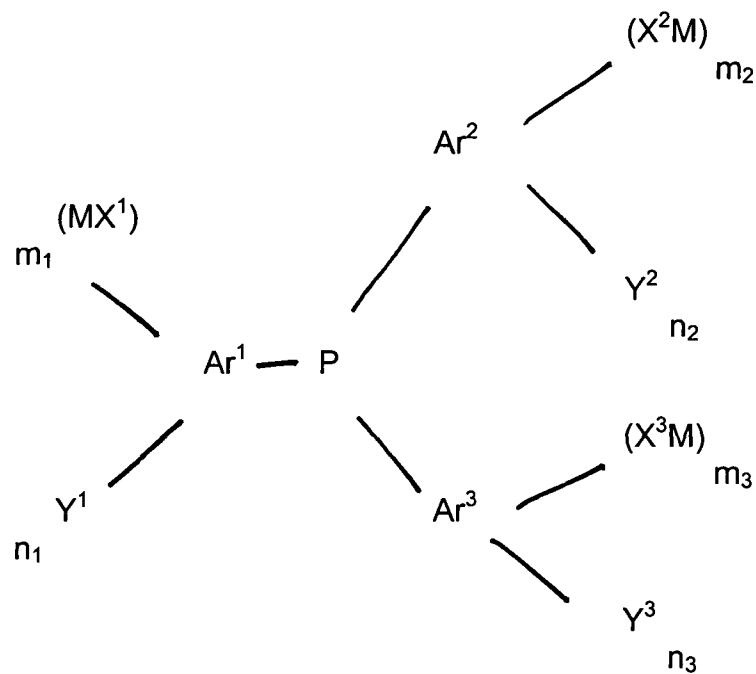
Einsatz	Rh Einsatz [ppm]	Rh Einsatz [mg]	Rest-Rh (Verlust) [ppm]	Rh ads. (berechnet) [mg]	Rh-Quote [%]
Abwasser nach oxidativem Aufschluss (A)	3,6	0,18	0,5	0,16	86%
Schwefelsaure Wäsche aus der toluolischen Phase (B)	29	1,45	0,6	1,42	98%
Waschwasser der toluolischen Phase nach Schwefelsäurewäsche (C)	3,2	0,16	<0,1	0,16	>99%
Vereinigte wässrige Lösungen (A)+(B)+(C)	3,8	0,20	0,4	0,17	89%
Wiedereinsatz der vereinigten wässrigen Lösungen (A)+(B)+(C) mit frischem Ionenaustauscherharz	0,4	0,02	<0,1	0,02	>99%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Rhodium aus Rhodiumkomplexverbindungen enthaltenden wässrigen Lösungen, die als Katalysatorphase bei der Hydroformylierung von Olefinen verwendet werden, bei dem man die wässrige Katalysatorlösung mit einem Oxidationsmittel behandelt und das als in Wasser unlösliche Verbindung abgeschiedene Rhodium abtrennt, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach Abtrennung der abgeschiedenen Rhodiumverbindung erhaltene wässrige Lösung mit einem Ionenaustauscherharz behandelt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man der wässrigen Katalysatorlösung bei der Behandlung mit einem Oxidationsmittel ein wasserlösliches Carbonsäuresalz in einer Menge von 20 bis 500 mol je g-Atom Rhodium zusetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das als in Wasser unlösliche Verbindung abgeschiedene Rhodium in einem organischen Lösungsmittel aufnimmt und die wässrige und organische Phase voneinander trennt, die organische Phase mit einer wässrigen, verdünnten Säure wäscht, und die abgetrennte organische Phase mit Wasser wäscht und dass man die angefallenen wässrigen Lösungen getrennt oder in jeglicher Kombination vereint mit dem Ionenaustauscherharz behandelt.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung mit dem Ionenaustauscherharz bei Temperaturen von 60 bis 120°C, vorzugsweise 60 bis 90°C vornimmt.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung mit dem Ionenaustauscherharz von Normaldruck bis 0,5 MPa, vorzugsweise bei Normaldruck vornimmt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ionenaustauscherharz ein basisches, saures oder funktionalisiertes Ionenaustauscherharz verwendet.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die basischen Ionenaustauscherharze primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Aminogruppen enthalten.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die sauren Ionenaustauscherharze die Carboxylat- oder die Sulfonsäuregruppe enthalten.
9. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionalisierten Ionenaustauscherharze Gruppen mit komplexbildendem Charakter enthalten.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionalisierten Ionenaustauscherharze Thioharnstoff-, Benzylamin-, Imidazol-, Thiol-, Mercaptophenylamino-, Aminoethylamino-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl-, Alkylthioharnstoff- oder Polyamin-Gruppen als Gruppen mit komplexbildendem Charakter enthalten.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionalisierten Ionenaustauscherharze Thioharnstoff- oder Alkylthioharnstoffgruppen mit C1-C5-Alkylresten enthalten.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionenaustauscherharz nach Behandlung verbrannt wird und Rhodium in metallischer oder oxidischer Form zurückgewonnen wird.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionenaustauscherharz nach Behandlung mit einer wässrigen Lösung enthaltend wasserlösliche Phosphine der Formel



in der Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 jeweils für eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, Y^1 , Y^2 , Y^3 jeweils für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe, ein Halogenatom, eine OH-, CN-, NO_2 - oder $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}$ -Gruppe steht, in der R^1 und R^2 jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist; X^1 ,

X^2 , X^3 jeweils einen Carboxylat-(COO^-) und/oder Sulfonat-(SO_3^-)-Rest bedeutet, n_1 , n_2 , n_3 gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 5 sind, M ein Alkalimetallion, das Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions oder ein Ammonium- oder quartäres Alkylammoniumion der allgemeinen Formel $\text{N}(\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6)^+$ darstellt, in der R^3 , R^4 , R^5 , R^6 jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und m_1 , m_2 , m_3 gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 3 sind, wobei mindestens eine Zahl m_1 , m_2 oder m_3 gleich oder größer 1 ist, in Gegenwart von Synthesegas bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Kontakt gebracht wird und eine wässrige, Rhodium haltige Lösung zurückgewonnen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J31/24 B01J31/40

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)
B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 180 838 B1 (SLAUGH LYNN HENRY [US] ET AL) 30 January 2001 (2001-01-30) page 5, line 61 - line 63 column 6, line 37 - line 44	1,6
Y	-----	2-5,7-13
Y	EP 0 255 673 A (RUHRCHEMIE AG [DE]) 10 February 1988 (1988-02-10) cited in the application page 3, line 1 - line 29; examples 1-9	2,13
Y	EP 0 367 957 A (HOECHST AG [DE]) 16 May 1990 (1990-05-16) cited in the application page 3, line 5 - line 29 page 5, line 30 - page 6, line 55 ----- -/--	2,13

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 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 Januar 2010

Date of mailing of the international search report

21/01/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Klaes, Daphne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007955

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 355 837 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 28 February 1990 (1990-02-28) cited in the application page 13, line 39 - page 15, line 32; example 1 -----	3-5,7-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007955

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6180838	B1	30-01-2001	US 5684214 A	04-11-1997
			US 5770776 A	23-06-1998
			US 5689016 A	18-11-1997

EP 0255673	A	10-02-1988	AU 604735 B2	03-01-1991
			AU 7659087 A	11-02-1988
			BR 8703985 A	05-04-1988
			CA 1325015 C	07-12-1993
			CS 8705700 A2	14-11-1990
			DE 3626536 A1	11-02-1988
			ES 2028004 T3	01-07-1992
			HU 44761 A2	28-04-1988
			IE 60960 B1	07-09-1994
			JP 1125393 A	17-05-1989
			JP 1786181 C	31-08-1993
			JP 4076999 B	07-12-1992
			SU 1498380 A3	30-07-1989
			US 4990639 A	05-02-1991
			YU 145187 A1	31-10-1988
			ZA 8705693 A	27-04-1988

EP 0367957	A	16-05-1990	AU 620914 B2	27-02-1992
			AU 4230189 A	05-04-1990
			CA 1337098 C	26-09-1995
			DE 3833427 A1	05-04-1990
			ES 2032346 T3	01-02-1993
			HU 52712 A2	28-08-1990
			JP 2117303 C	06-12-1996
			JP 2145440 A	04-06-1990
			JP 8029947 B	27-03-1996
			US 5085835 A	04-02-1992

EP 0355837	A	28-02-1990	AU 621396 B2	12-03-1992
			AU 4019889 A	01-03-1990
			BR 8904259 A	10-04-1990
			CN 1040826 A	28-03-1990
			JP 2160627 A	20-06-1990
			JP 8029946 B	27-03-1996
			MX 166329 B	29-12-1992
			PL 166018 B1	31-03-1995
			RU 2004499 C1	15-12-1993
			US 5114473 A	19-05-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007955

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J31/24 B01J31/40

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 180 838 B1 (SLAUGH LYNN HENRY [US] ET AL) 30. Januar 2001 (2001-01-30) Seite 5, Zeile 61 - Zeile 63 Spalte 6, Zeile 37 - Zeile 44	1,6
Y	-----	2-5,7-13
Y	EP 0 255 673 A (RUHRCHEMIE AG [DE]) 10. Februar 1988 (1988-02-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 1 - Zeile 29; Beispiele 1-9	2,13
Y	EP 0 367 957 A (HOECHST AG [DE]) 16. Mai 1990 (1990-05-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 5 - Zeile 29 Seite 5, Zeile 30 - Seite 6, Zeile 55 ----- -/--	2,13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Januar 2010	21/01/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Klaes, Daphne

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007955

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP 0 355 837 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 28. Februar 1990 (1990-02-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 13, Zeile 39 - Seite 15, Zeile 32; Beispiel 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	3-5,7-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007955

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6180838	B1	30-01-2001	US 5684214 A	04-11-1997
			US 5770776 A	23-06-1998
			US 5689016 A	18-11-1997

EP 0255673	A	10-02-1988	AU 604735 B2	03-01-1991
			AU 7659087 A	11-02-1988
			BR 8703985 A	05-04-1988
			CA 1325015 C	07-12-1993
			CS 8705700 A2	14-11-1990
			DE 3626536 A1	11-02-1988
			ES 2028004 T3	01-07-1992
			HU 44761 A2	28-04-1988
			IE 60960 B1	07-09-1994
			JP 1125393 A	17-05-1989
			JP 1786181 C	31-08-1993
			JP 4076999 B	07-12-1992
			SU 1498380 A3	30-07-1989
			US 4990639 A	05-02-1991
YU 145187 A1	31-10-1988			
ZA 8705693 A	27-04-1988			

EP 0367957	A	16-05-1990	AU 620914 B2	27-02-1992
			AU 4230189 A	05-04-1990
			CA 1337098 C	26-09-1995
			DE 3833427 A1	05-04-1990
			ES 2032346 T3	01-02-1993
			HU 52712 A2	28-08-1990
			JP 2117303 C	06-12-1996
			JP 2145440 A	04-06-1990
			JP 8029947 B	27-03-1996
US 5085835 A	04-02-1992			

EP 0355837	A	28-02-1990	AU 621396 B2	12-03-1992
			AU 4019889 A	01-03-1990
			BR 8904259 A	10-04-1990
			CN 1040826 A	28-03-1990
			JP 2160627 A	20-06-1990
			JP 8029946 B	27-03-1996
			MX 166329 B	29-12-1992
			PL 166018 B1	31-03-1995
			RU 2004499 C1	15-12-1993
			US 5114473 A	19-05-1992