

(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
25. Juli 2013 (25.07.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/107877 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01D 15/00 (2006.01) *B01J 8/18* (2006.01)
C01B 25/10 (2006.01) *B01J 8/24* (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/050966

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Januar 2013 (18.01.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12151751.0 19. Januar 2012 (19.01.2012) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: BOLL, Matthias; Miltzstraße 1, 51061 Köln
(DE). EBENBECK, Wolfgang; Carl-Rumpff-Str. 9,
51373 Leverkusen (DE). KUCKERT, Eberhard;
Kuhlmannweg 35, 51375 Leverkusen (DE).

(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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: LOW-CHLORIDE LiPF₆

(54) Bezeichnung : CHLORIDARMES LiPF₆

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing low-chloride LiPF₆, in particular low-chloride LiPF₆ solutions, on the basis of the reactant PCl₃ via the intermediate product PCl₅ and to an apparatus to be used for this purpose.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von chloridarmem LiPF₆, insbesondere von chloridarmen LiPF₆-Lösungen, ausgehend von dem Edukt PCl₃ über das Zwischenprodukt PCl₅ sowie eine hierfür zu verwendende Apparatur.

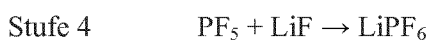
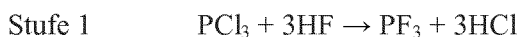


WO 2013/107877 A1

Chloridarmes LiPF₆

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von chloridarmem LiPF₆, insbesondere in Form von chloridarmen LiPF₆-Lösungen, ausgehend von dem Edukt PCl₃ über das Zwischenprodukt PCl₅ sowie eine hierfür zu verwendende Apparatur.

- 5 Im Stand der Technik werden zahlreiche Verfahren zur Herstellung von LiPF₆ beschrieben. Bestimmte technische Gegebenheiten erfordern jedoch entsprechende Verfahrensvarianten. Stehen PCl₃ und HF zur Verfügung, so bietet sich folgender Reaktionsweg an:



- Mit dem Ziel eines niedrigen PF₃-Gehalts im Endprodukt beschreibt DE 197 12 988 A1 ein batchweise betriebenes Verfahren in einem Autoklaven ausgehend von PCl₃. In einem trockenen Versuchsreaktor aus Edelstahl wurden dabei 7,8 g LiF vorgelegt und bei 150°C unter Argon ausgeheizt. In einem Laborautoklaven wurde PCl₃ vorgelegt und auf -52°C gekühlt, dann HF zudosiert. Nach Abkühlung bis auf -58°C erfolgte die Cl₂-Dosierung. Der Autoklav wurde dann aus dem Kühlbad entnommen und ein HCl/PF₅-Gasgemisch über das LiF im Versuchsreaktor geleitet. Nach Beendigung der Überleitung des Gasgemisches wurden erneut 7,8 g LiF in den Versuchsreaktor zum entstandenen LiPF₆ zugefügt. Analog zur vorstehenden Herstellungsweise wurde erneut ein HCl/PF₅-Gasgemisch erzeugt und über das LiPF₆/LiF-Gemisch im Versuchsreaktor geleitet. Das erhaltene LiPF₆ war gut kristallin und ließ sich ohne Entwicklung von sichtbaren Dämpfen mörsern.
- 15
- 20

- Neben einem batchweisen Verfahren wird in der DE 19722269 A1 auch ein Verfahren mit kontinuierlicher Chlorzugabe in einem Autoklaven auf Basis von PCl₃ beschrieben. Als Edukte wurden Phosphortrichlorid: Masse: 61,8 g = 0,45 mol Fluorwasserstoff (hochrein): Masse: 96,9 g = 3,84 mol, zur Umsetzung mit dem PCl₃: Überschuss von 1,59 mol = 70,7 % sowie Chlor/Cl₂: Masse: 40,0 g = 0,56 mol eingesetzt. Die eingesetzten Gefäße wurden im Trockenschrank getrocknet. Im Laborautoklav wurde das Phosphortrichlorid vorgelegt und mehr als die äquivalent benötigte Menge an Fluorwasserstoff (mit N₂-Polster) langsam eindosiert (der Überschuss an HF diente als Lösemittel). Die Temperaturen im Laborautoklav während der nachfolgenden kontinuierlichen Chlordosierung im offenen System (Dauer: 355 min) lagen zwischen -65,7°C und -21,7°C. Während
- 25
- 30

der Dosierung des Chlors entstand ein Gasgemisch aus PF_5 und HCl , das aus dem Autoklaven abgeführt wurde. Das Gemisch wurde durch übliche Trennmethode, z.B. Druckdestillation, getrennt.

In einem weiteren Beispiel desselben Standes der Technik wurde das PCl_3 in den Autoklaven
5 eindosiert, der dann verschlossen wurde. Nach Kühlung des Autoklaven auf $-57,6^\circ\text{C}$ wurde der Fluorwasserstoff zudosiert und erneut gekühlt, auf $-59,3^\circ\text{C}$. Dann wurde das Chlor zugegeben. Die Kühlung wurde dann entfernt, es kam zu einem Druckaufbau auf 43 bar bei $25,1^\circ\text{C}$. Das erhaltene Gasgemisch aus PF_5 und HCl wurde aus dem Autoklaven abgelassen und konnte ohne weitere
10 Behandlung in einen Reaktor mit LiF geleitet werden, in welchem sich dann LiPF_6 bildete. Im Gasgemisch konnte kein PF_3 nachgewiesen werden.

Ebenfalls ausgehend von PCl_3 und Chlor beschreibt CN 101723348 A ein Verfahren zur Herstellung von LiPF_6 in flüssiger Phase, wobei als Lösungsmittel HF fungiert und die Umsetzung des $\text{PCl}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ -Gemisches mit Cl_2 bei $35-70^\circ\text{C}$ und die Umsetzung von PF_5 mit LiF bei -30 bis -10°C durchgeführt wird.

15 JP11171518 A2 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von LiPF_6 ausgehend von PCl_3 und HF um daraus PF_3 herzustellen und dessen Umsetzung zu PCl_2F_3 mittels Cl_2 , dessen Umsetzung wiederum mit HF zu PF_5 und schließlich die Reaktion des PF_5 mit LiF zu LiPF_6 in einem organischen Lösungsmittel. Als Lösungsmittel werden Diethylether und Dimethylcarbonat eingesetzt. Zwar weist JP 11171518 A2 auf das Entstehen von toxischem HCl Gas hin, jedoch gibt es im Stand
20 der Technik keine Hinweise auf einen Chloridgehalt im LiPF_6 .

Es hat sich nämlich gezeigt, dass Spuren von Chlorid aufgrund des als Nebenprodukt entstehenden HCl ebenso wie Spuren von Fluorid mit Feuchtigkeit/Wasser aufgrund entstehender Korrosion zu Schädigungen in elektrochemischen Speichervorrichtungen auf Basis von LiPF_6 führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher - ausgehend von PCl_3 - ein Verfahren unter
25 Einsatz von HF und Cl_2 zu entwickeln, das zu einer Lösung von LiPF_6 in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus mehreren organischen Lösungsmitteln mit einem Chlorid-Gehalt < 100 ppm, bevorzugt < 50 ppm, besonders bevorzugt < 5 ppm führt, welche zu einem für elektrochemische Speichervorrichtungen geeigneten Elektrolyten weiterverarbeitet werden kann. Chlorid-Gehalte unter 100 ppm werden im Sinne der vorliegenden Erfindung als „Chlorid-arm“
30 bezeichnet.

Lösung der Aufgabe und Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von LiPF_6 -Lösungen in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus mehreren

organischen Lösungsmitteln ausgehend von PCl_3 , das in der Gasphase zunächst kontinuierlich mit HF zu einem PF_3 enthaltenden Reaktionsgemisch umgesetzt wird, welches wiederum kontinuierlich in der Gasphase mit Cl_2 zunächst zu einem PCl_2F_3 -enthaltenden Reaktionsgemisch und unter zusätzlichem HF zu einem PF_5 -enthaltenden Reaktionsgemisch umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das PF_5 enthaltende Reaktionsgemisch schließlich in einem Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor an LiF-Formkörpern oder mit einem LiF-Pulver, beispielsweise gemahlen oder ungemahlen, und/oder einem LiFxHF Addukt, beispielsweise gemahlen oder ungemahlen, umgesetzt wird und das Reaktionsprodukt aus dem Festbettreaktor oder dem Wirbelbettreaktor mit einem organischen Lösungsmittel ausgewaschen und isoliert wird. Ein Wirbelbettreaktor wird in der vorliegenden Erfindung auch kurz als Wirbelbett bezeichnet. Erfindungsgemäß bevorzugt wird ein Festbettreaktor eingesetzt.

Die Tatsache, dass das PF_5 im Festbettreaktor oder im Wirbelbett mit LiF in fester Form reagiert, führt nach Lösen des Reaktionsproduktes in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus mehreren organischen Lösungsmitteln überraschenderweise zu einer Chlorid-armen LiPF_6 -Lösung.

Zur Klarstellung sei angemerkt, dass vom Rahmen der Erfindung alle nachfolgend aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Definitionen und Parameter in beliebigen Kombinationen umfasst sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das PF_5 -enthaltende Reaktionsgemisch vor Eintritt in den Festbettreaktor oder in das Wirbelbett auf Temperaturen von -50 bis $+200$ °C, bevorzugt von -20 bis $+90$ °C, besonders bevorzugt von -20 bis $+50$ °C, ganz besonders bevorzugt von -10 bis 30 °C temperiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden im Festbettreaktor oder im Wirbelbett LiF Formkörper eingesetzt, die zuvor durch Extrusion aus einer Mischung von LiF und Wasser hergestellt werden, wobei der Feststoffgehalt im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 60 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt bei ca. 70 Gew.-% liegt und diese Formkörper nach der Extrusion bei Temperaturen von 50 bis 200 °C, bevorzugt bei Temperaturen von 80 bis 150 °C, besonders bevorzugt bei ca. 120 °C getrocknet wurden und sie nur noch einen Wassergehalt von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-% aufweisen, wobei der Wassergehalt nach dem Verfahren nach Karl-Fischer bestimmt wird, welches dem Fachmann bekannt ist und zum Beispiel in P.Bruttel, R.Schlink, „Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration“, Metrohm Monographie 8.026.5001, 2003-06, oder G. Wieland, „Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration“, GIT Verlag Darmstadt, 1985, beschrieben wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das LiF in Form von Formkörpern oder in Form feiner Partikel mit einer Partikelgrößenverteilung im Bereich von 5 bis 500 μm eingesetzt. Die Umsetzung kann hierbei wahlweise in Form eines Festbettes, aber auch als Wirbelbett oder gerührtes Wirbelbett erfolgen; sämtliche Ausführungsformen sind dem Fachmann bekannt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das den Festbettreaktor oder das Wirbelbett verlassende Gasgemisch in einer wässrigen Lösung von Alkalihydroxid, bevorzugt einer wässrigen Lösung von KOH, besonders bevorzugt in einer 5 bis 30 gew.-%igen, ganz besonders bevorzugt in einer 10 bis 20 gew.-%igen, insbesondere bevorzugt in einer 15 gew.-%igen KOH-Lösung in Wasser aufgefangen.
- 10 Erfindungsgemäß wird das Reaktionsprodukt aus dem Festbettreaktor oder aus dem Wirbelbett mit einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst, und, bei Bedarf, durch Feststoffabtrennung bevorzugt durch eine Filtration oder durch Zentrifugation von ungelösten Bestandteilen abgetrennt. Weitere Möglichkeiten für die Feststoffabtrennung sind dem Fachmann bekannt.
- 15 Bevorzugt erfolgt das Lösen und die gegebenenfalls notwendige Feststoffabtrennung, nachdem der Festbettreaktor oder das Wirbelbett mit Inertgas gespült und somit das Reaktivgas entfernt wurde.

Zum Lösen des entstandenen LiPF_6 wird der Reaktorinhalt des Festbettreaktors oder des Wirbelbetts für einen Zeitraum von 5 Minuten bis 24 Stunden, besonders bevorzugt von 1 Stunde bis 5 Stunden mit einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus mehreren organischen Lösungsmitteln

20 solange in Kontakt gebracht, bevorzugt unter Rühren oder unter Umpumpen, bis der Gehalt an LiPF_6 im Lösungsmittel beziehungsweise im Lösungsmittelgemisch, aufgetragen gegen die Kontaktzeit, konstant bleibt.

Erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzende organische Lösungsmittel sind bei Raumtemperatur flüssige, organische Nitrile oder flüssige organische Carbonate oder deren Gemische.

- 25 Besonders bevorzugt wird als flüssiges organisches Nitril Acetonitril eingesetzt.

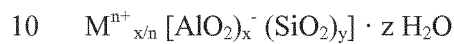
Besonders bevorzugt wird als flüssiges organisches Carbonat Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC) oder Propylencarbonat (PC) oder Ethylencarbonat (EC) oder ein Gemisch aus zwei oder mehrerer dieser Lösungsmittel eingesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Dimethylcarbonat eingesetzt.

Das einzusetzende organische Lösungsmittel wird vor seiner Nutzung bevorzugt einem Trocknungsprozess unterzogen, besonders bevorzugt einem Trocknungsprozess über einem Molekularsieb.

Erfindungsgemäß zur Trocknung bevorzugt einzusetzende Molekularsiebe bestehen aus Zeolithen.

- 5 Zeolithe sind kristalline Aluminiumsilikate, die in zahlreichen Modifikationen in der Natur vorkommen, aber auch synthetisch hergestellt werden können. Mehr als 150 verschiedene Zeolithe sind synthetisiert worden, 48 natürlich vorkommende Zeolithe sind bekannt. Die natürlichen Zeolithe werden mineralogisch unter dem Begriff Zeolithgruppe zusammengefasst.

Die Zusammensetzung der Stoffgruppe Zeolithe ist:



- Der Faktor **n** ist die Ladung des Kations M und beträgt bevorzugt 1 oder 2.
- **M** ist bevorzugt ein Kation eines Alkali- oder Erdalkalimetalls. Diese Kationen werden zum elektrischen Ladungsausgleich der negativ geladenen Aluminium-Tetraeder benötigt und nicht in das Haupt-Gitter des Kristalls eingebaut, sondern halten sich in Hohlräumen des Gitters auf- und sind daher auch leicht innerhalb des Gitters beweglich und auch im Nachhinein austauschbar.
- Der Faktor **z** gibt an, wie viele Wassermoleküle vom Kristall aufgenommen wurden. Zeolithe können Wasser und andere niedermolekulare Stoffe aufnehmen und beim Erhitzen wieder abgeben, ohne dass ihre Kristallstruktur dabei zerstört wird.
- 20 • Das molare Verhältnis von SiO₂ zu AlO₂ bzw. **x/y** in der Summenformel wird als **Modul** bezeichnet. Es kann aufgrund der Löwenstein-Regel nicht kleiner als 1 werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt als Molekülsieb einzusetzende synthetische Zeolithe sind:

Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle
Zeolith A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
Zeolith X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$
Zeolith Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$
Zeolith L	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$\text{Na}_{8,7}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{39,3}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
ZSM 5	$\text{Na}_{0,3}\text{H}_{3,8}[(\text{AlO}_2)_{4,1}(\text{SiO}_2)_{91,9}]$
ZSM 11	$\text{Na}_{0,1}\text{H}_{1,7}[(\text{AlO}_2)_{1,8}(\text{SiO}_2)_{94,2}]$

Das LiPF_6 enthaltende organische Lösungsmittel enthält in der Regel noch Anteile an nicht umgesetztem LiF , das als Feststoff vom organischen Lösungsmittel abgetrennt wird.

Bevorzugt erfolgt die Abtrennung mittels Filtration, Sedimentation, Zentrifugation oder Flotation, besonders bevorzugt mittels Filtration, insbesondere bevorzugt mittels Filtration über einen Filter mit einer mittleren Porenweite von 200 nm oder kleiner. Das abgetrennte LiF kann nach Trocknung wiederum zur Umsetzung mit PF_5 zurückgeführt werden.

Die für den kontinuierlichen Herstellungsprozess des PF_5 in der Gasphase einzusetzenden Reaktoren, bevorzugt Rohrreaktoren, insbesondere Edelstahlrohre, sowie der für die Synthese des LiPF_6 einzusetzende Festbettreaktor oder das Wirbelbett sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im Lehrbuch der Technischen Chemie - Band 1, Chemische Reaktionstechnik, M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1987), S. 249 - 256.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeiten verwendete Apparatur ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Diese sei an Hand der Fig. 1 beschrieben. In Fig. 1 bedeuten

- 15 1 Vorlage temperiertes, wasserfreies HF mit Massflow-Controller
- 2 Vorlage PCl_3
- 3 Vorlage Cl_2
- 4 Pumpe
- 5 PCl_3 -Verdampfer
- 20 6 Edelstahlrohr
- 7 Edelstahlrohr
- 8 Wärmetauscher

9 Festbettreaktor (alternativ Wirbelbettreaktor)

10 Rührer

11 Wäscher

12 Entsorgungsbehälter

5 Erfindungswesentlich ist insbesondere die Kombination zunächst wenigstens zweier hintereinandergeschalteter Rohrreaktoren, bevorzugt Edelstahlrohr 6 und Edelstahlrohr 7, zur Herstellung des PF_5 in Kombination über wenigstens einen Wärmetauscher mit wenigstens einem Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor, worin dann die Reaktion des PF_5 und schließlich an festem LiF zu LiPF_6 erfolgt.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine Apparatur zur Herstellung von LiPF_6 , bevorzugt von LiPF_6 -Lösungen und dem Zwischenprodukt PF_5 ausgehend von PCl_3 , dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung des PF_5 wenigstens zwei Rohrreaktoren, bevorzugt zwei Edelstahlrohre, kombiniert und zur Herstellung des LiPF_6 diese über wenigstens einen Wärmetauscher mit wenigstens einem Festbettreaktor oder einem Wirbelbettreaktor, bevorzugt
15 einem Festbettreaktor, kombiniert.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgende Reaktionsfluss der Reaktanden sei anhand der Fig.1, hier mit zwei Rohrreaktoren, einem Wärmetauscher und einem Festbettreaktor, wie folgt beschrieben. Durch ein beheiztes Edelstahlrohr 6, bevorzugt bei Temperaturen von 20°C bis 600°C , besonders bevorzugt bei 300°C bis 500°C oder alternativ dazu bei 100°C bis 350°C , wird
20 vortemperiertes HF, bevorzugt vortemperiert auf 30°C bis 350°C , alternativ 30°C bis 100°C , gasförmig aus einer Vorlage 1 dosiert und mit gasförmigem PCl_3 umgesetzt. Das gasförmige PCl_3 wird zuvor flüssig aus Vorlage 2 mittels Pumpe 4 in den Verdampfer 5, bevorzugt temperiert zwischen 100°C und 400°C , besonders bevorzugt zwischen 200°C und 350°C , ganz besonders bevorzugt zwischen 200°C und 300°C überführt und aus diesem mit dem HF im Edelstahlrohr 6
25 vermischt und dieses aufgeheizt, bevorzugt auf die oben genannten Temperaturen. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird in Edelstahlrohr 7 überführt und dort mit Chlor aus Vorlage 3 vermischt, bevorzugt auf 20°C bis 400°C erhitzt, besonders bevorzugt auf 200°C bis 300°C , in einer alternativen Ausführungsform bevorzugt auf -20°C bis 100°C temperiert, besonders bevorzugt auf 0°C bis 50°C und zur Reaktion gebracht. Das hieraus resultierende PF_5 -enthaltende
30 Reaktionsgemisch wird mittels Wärmetauscher abgekühlt, bevorzugt auf -60°C bis 80°C , besonders bevorzugt auf -10°C bis 20°C , und mit festem LiF oder einem $\text{LiF}\cdot\text{xHF}$ Addukt im Festbettreaktor 9, bevorzugt bei Temperaturen von beispielsweise -60°C bis 150°C , bevorzugt zwischen -60°C bis 80°C , besonders bevorzugt zwischen -10°C und 20°C , oder alternativ bei 0°C bis 90°C in Kontakt

gebracht, bevorzugt durch Rühren mittels Rührer 10, oder durch Verwirbelung oder einer Kombination aus beiden. Das aus dem Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor 9 austretende Reaktionsgasgemisch wird im Wäscher 11 von sauren Gasen befreit und die erhaltene halogenidhaltige Lösung in den Entsorgungsbehälter 12 überführt. Das feste Produktgemisch
5 verbleibt im Festbettreaktor/Wirbelbettreaktor 9 und wird dort durch Inkontaktbringen mit dem organischen Lösungsmittel teilweise gelöst und die erhaltene Suspension vom Feststoff abgetrennt.

Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch die Verwendung einer Apparatur aus der Kombination wenigstens zweier Rohrreaktoren, bevorzugt wenigstens zweier Edelstahlrohre, zur Herstellung von PF_5 in Kombination über wenigstens einen Wärmeaustauscher mit wenigstens einem Festbettreaktor
10 oder Wirbelbettreaktor zur Herstellung von LiPF_6 ausgehend von PCl_3 , bevorzugt zur Herstellung von LiPF_6 -Lösungen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Apparatur aus zwei Rohrreaktoren, einem Wärmetauscher und einem Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor eingesetzt. Besonders bevorzugt wird eine Apparatur aus zwei Rohrreaktoren, einem Wärmetauscher und einem Festbettreaktor eingesetzt.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch ein Verfahren zur Herstellung von PF_5 ausgehend von PCl_3 , dadurch gekennzeichnet, dass man in wenigstens einem ersten Rohrreaktor HF mit gasförmigem PCl_3 umsetzt und das entstehende Reaktionsgemisch in wenigstens einem zweiten Rohrreaktor unter Zudosieren von Chlor zum PF_5 reagieren lässt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren mit der Kombination zweier Rohrreaktoren durchgeführt.

Beispiele

Im Folgenden sind unter der Angabe „%“ immer Gew.-% zu verstehen. ID steht für Innendurchmesser.

In Bezug auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeiten verwendete Ionenchromatographie sei auf die
5 Publikation der TU Bergakademie Freiberg, Fakultät der Chemie und Physik, Institut für Analytische Chemie aus März 2002 sowie die darin zitierte Literatur verwiesen sowie auf Lydia Terborg, Sascha Nowak, Stefano Passerini, Martin Winter, Uwe Karst, Paul R. Hadad, Pavel N. Nesterenko, *analytica Chimica Acta* 714 (2012) 121-126.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Konzentration des Hexafluorosphosphats und des
10 Chlorids mit einem Ionenchromatograph mit folgenden Parametern gemessen:

Gerätetyp: Dionex ICS 2100

Säule: IonPac® AS20 2*250-mm “Analytical Column with guard”

Probenvolumen: 1 µl

Eluent: KOH Gradient: 0 min/15 mM, 10 min/15 mM, 13 min/80 mM, 27
15 min/100 mM, 27.1 min/15 mM, 34 min/15 mM

Eluent Fließrate: 0,25 ml/min

Temperatur: 30°C

Self-Regenerating Suppressor: ASRS® 300 (2-mm)

1. LiPF₆ in DMC/EC-Mischung (erfindungsgemäß)

20 Durch ein auf 450°C beheiztes, ca. 6 m langes Edelstahlrohr (ID 8mm) wurde eine Mischung aus 23 l/h HF (Normalliter) und 0,48 g/min PCl₃ (beides gasförmig) geleitet. In diese Reaktionsmischung wurden 5,3 l/h Chlor eingeleitet und durch ein weiteres, ca. 4 m langes Metallrohr geleitet, das auf 250°C erhitzt wurde.

Das gasförmige Reaktionsprodukt wurde auf -10 bis 0°C abgekühlt und dann durch ein
25 Edelstahlrohr (ID 8mm) mit einem Durchmesser von ca. 18 mm geleitet, das mit Formkörpern aus LiF (52,2 g) bestückt war. Diese Formkörper wurden zuvor durch Extrusion aus einer Mischung von LiF mit Wasser hergestellt, wobei der Feststoffgehalt bei ca. 70 % lag und die Formkörper nach der Extrusion mehrere Tage bei 120°C getrocknet wurden.

Das Gasmisch, das diesen mit LiF gefüllten Reaktor verließ, wurde in einer wässrigen, 15 gew.-
30 %igen KOH aufgefangen.

Nach insgesamt 4 Stunden Reaktionszeit wurde die Dosierung der Edukte durch die Dosierung eines Inertgases ersetzt und das Reaktivgas aus dem System verdrängt. Anschließend wurden 446,3 g eines Gemisches aus Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat (1:1 bezogen auf die eingesetzten Gewichte) über den, nicht umgesetztes LiF und Reaktionsprodukt LiPF₆ enthaltenden, Reaktor im Kreislauf ca. 5 20 Stunden lang gepumpt. Es wurden 358,8 g eines Reaktionsgemisches erhalten, von dem eine Probe über einen Spritzenfilter mit einem 0,2 µm-Filter filtriert und mit Hilfe der Ionenchromatographie untersucht wurde. Das filtrierte Reaktionsgemisch enthielt 9,15 Gew.-% LiPF₆, der Chloridgehalt lag an der Erfassungsgrenze bei < 5 ppm.

2. LiPF₆ in Acetonitril (erfindungsgemäß)

10 Durch ein auf 450°C beheiztes, ca. 6 m langes Edelstahlrohr (ID 8mm) wurde eine Mischung aus 23 l/h HF und 0,48 g/min PCl₃ (beides gasförmig) geleitet. In diese Reaktionsmischung wurden 5,3 l/h Chlor eingeleitet und durch ein weiteres, ca. 4 m langes Edelstahlrohr (ID 8mm) geleitet, das auf 250°C erhitzt wurde.

Das Reaktionsprodukt wurde auf -10 bis 0°C abgekühlt und dann durch einen Festbettreaktor mit 15 einem Durchmesser von ca. 18 mm geleitet, das mit Formkörpern aus LiF (359 g) bestückt war. Diese Formkörper wurden zuvor durch Extrusion aus einer Mischung von LiF mit Wasser hergestellt, wobei der Feststoffgehalt bei ca. 70 % lag und die Formkörper nach der Extrusion mehrere Tage bei 120°C getrocknet wurden.

Das Gasgemisch, das diesen mit LiF gefüllten Reaktor verließ, wurde in einer wässrigen, 15 gew.-
20 %igen KOH aufgefangen.

Nach insgesamt rund 16 Stunden Reaktionszeit wurde die Dosierung der Edukte durch die Dosierung eines Inertgases ersetzt und das Reaktionsgas aus dem System verdrängt. Anschließend wurden 1401 g über Molsieb getrocknetes Acetonitril über den, nicht umgesetztes LiF und Reaktionsprodukt LiPF₆ enthaltenden, Reaktor im Kreislauf ca. 2 Stunden lang gepumpt. Es wurden 1436 g eines 25 Reaktionsgemisches erhalten, von dem eine Probe über einen Spritzenfilter mit einem 0,2 µm-Filter filtriert und mit Hilfe der Ionenchromatographie untersucht wurde. Das filtrierte Reaktionsgemisch enthielt 16,17 Gew.-% LiPF₆, der Chloridgehalt lag bei 67 ppm.

3. LiPF₆ in DMC (erfindungsgemäß)

Durch ein auf 450°C beheiztes, ca. 6 m langes Edelstahlrohr (ID 8mm) wurde eine Mischung aus 23
30 l/h HF und 0,48 g/min PCl₃ (beides gasförmig) geleitet. In diese Reaktionsmischung wurden 5,3 l/h

Chlor eingeleitet und durch ein weiteres, ca. 4 m langes Edelstahlrohr (ID 8mm) geleitet, das auf 250°C erhitzt wurde.

Das Reaktionsprodukt wurde auf -10 bis 0°C abgekühlt und dann durch einen Festbettreaktor mit einem Durchmesser von ca. 18 mm geleitet, das mit Formkörpern aus LiF (384 g) bestückt war.

- 5 Diese Formkörper wurden zuvor durch Extrusion aus einer Mischung von LiF mit Wasser hergestellt, wobei der Feststoffgehalt bei ca. 70 % lag und die Formkörper nach der Extrusion mehrere Tage bei 120°C getrocknet wurden.

Das Gasmisch, das diesen mit LiF gefüllten Reaktor verließ, wurde in einer wässrigen, 15 gew.-%igen KOH aufgefangen.

- 10 Nach insgesamt rund 7 Stunden Reaktionszeit wurde die Dosierung der Edukte durch die Dosierung eines Inertgases ersetzt und das Reaktivgas aus dem System verdrängt. Anschließend wurden 400 g Dimethylcarbonat über den, nicht umgesetztes LiF und Reaktionsprodukt LiPF_6 enthaltenden, Reaktor im Kreislauf ca. 3 Stunden lang gepumpt. Es wurden 306,5 g eines Reaktionsgemisches erhalten, von dem eine Probe über einen Spritzenfilter mit einem 0,2 μm -Filter und mit Hilfe der
- 15 Ionenchromatographie untersucht wurde. Das filtrierte Reaktionsgemisch enthielt 32,6 Gew.-% LiPF_6 , der Chloridgehalt lag bei 11 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von LiPF_6 -Lösungen in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus mehreren organischen Lösungsmitteln ausgehend von PCl_3 , das in der Gasphase zunächst kontinuierlich mit HF zu einem PF_3 enthaltenden Reaktionsgemisch
5 umgesetzt wird, welches wiederum kontinuierlich in der Gasphase mit Cl_2 zunächst zu einem PCl_2F_3 -enthaltenden Reaktionsgemisch und unter zusätzlichem HF zu einem PF_5 -enthaltenden Reaktionsgemisch umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das PF_5 enthaltende Reaktionsgemisch schließlich in einem Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor an LiF-Formkörpern oder mit einem LiF-Pulver und/oder einem $\text{LiF}\cdot\text{HF}$ Addukt umgesetzt
10 wird und das Reaktionsprodukt aus dem Festbettreaktor oder dem Wirbelbettreaktor mit einem organischen Lösungsmittel ausgewaschen und isoliert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das PF_5 -enthaltende Reaktionsgemisch vor Eintritt in den Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor auf Temperaturen von -50 bis $+200$ °C temperiert wird.
- 15 3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Festbettreaktor oder im Wirbelbettreaktor LiF Formkörper eingesetzt werden, die zuvor durch Extrusion aus einer Mischung von LiF und Wasser hergestellt werden, wobei der Feststoffgehalt im Bereich von 20 bis 95 Gew.-% liegt und diese Formkörper nach der Extrusion bei Temperaturen von 50 bis 200 °C getrocknet werden und sie nur noch einen Wassergehalt von 0,05 bis 5 Gew.-% aufweisen, wobei der Wassergehalt nach dem Verfahren nach Karl-Fischer bestimmt wird.
20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das LiF in Form von Formkörpern oder in Form feiner Partikel mit einer Partikelgrößenverteilung im Bereich von 5 bis 500 μm eingesetzt wird.
- 25 5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das den Festbettreaktor oder das Wirbelbett verlassende Gasgemisch in einer wässrigen Alkalilösung, bevorzugt in einer Lösung von KOH, besonders bevorzugt in einer 5 bis 30 gew.-%igen KOH-Lösung in Wasser, aufgefangen wird.
6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt aus dem Festbettreaktor oder aus dem Wirbelbett mit einem organischen
30 Lösungsmittel oder einem Gemisch aus mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst und abgetrennt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Lösungsmittel bei Raumtemperatur flüssige, organische Nitrile oder flüssige organische Carbonate oder deren Gemische eingesetzt werden und als flüssiges organisches Nitril Acetonitril und als flüssiges organisches Carbonat Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC) oder Propylencarbonat (PC) oder Ethylencarbonat (EC) oder ein Gemisch aus zwei oder mehrerer dieser Lösungsmittel eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das einzusetzende organische Lösungsmittel vor seiner Nutzung einem Trocknungsprozess, bevorzugt einem Trocknungsprozess über einem Molekularsieb, unterzogen wird.
9. Apparatur zur Herstellung von LiPF_6 -Lösungen und dem Zwischenprodukt PF_5 , ausgehend von PCl_3 , dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung des PF_5 wenigstens zwei Rohrreaktoren kombiniert und zur Herstellung der LiPF_6 -Lösungen diese über wenigstens einen Wärmetauscher mit wenigstens einem Festbettreaktor oder einem Wirbelbettreaktor, bevorzugt mit einem Festbettreaktor, kombiniert.
10. Verwendung einer Apparatur aus der Kombination wenigstens zweier Rohrreaktoren, bevorzugt wenigstens zweier Edelstahlrohre, zur Herstellung von PF_5 in Kombination über wenigstens einen Wärmeaustauscher mit wenigstens einem Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor zur Herstellung von LiPF_6 ausgehend von PCl_3 .
11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Apparatur aus zwei Rohrreaktoren, einem Wärmetauscher und einem Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor, bevorzugt einem Festbettreaktor, eingesetzt wird.
12. Verfahren zur Herstellung von PF_5 , dadurch gekennzeichnet, dass man in wenigstens einem ersten Rohrreaktor HF mit gasförmigem PCl_3 umsetzt und das entstehende Reaktionsgemisch in wenigstens einem zweiten Rohrreaktor unter Zudosieren von Chlor zum PF_5 reagieren lässt.

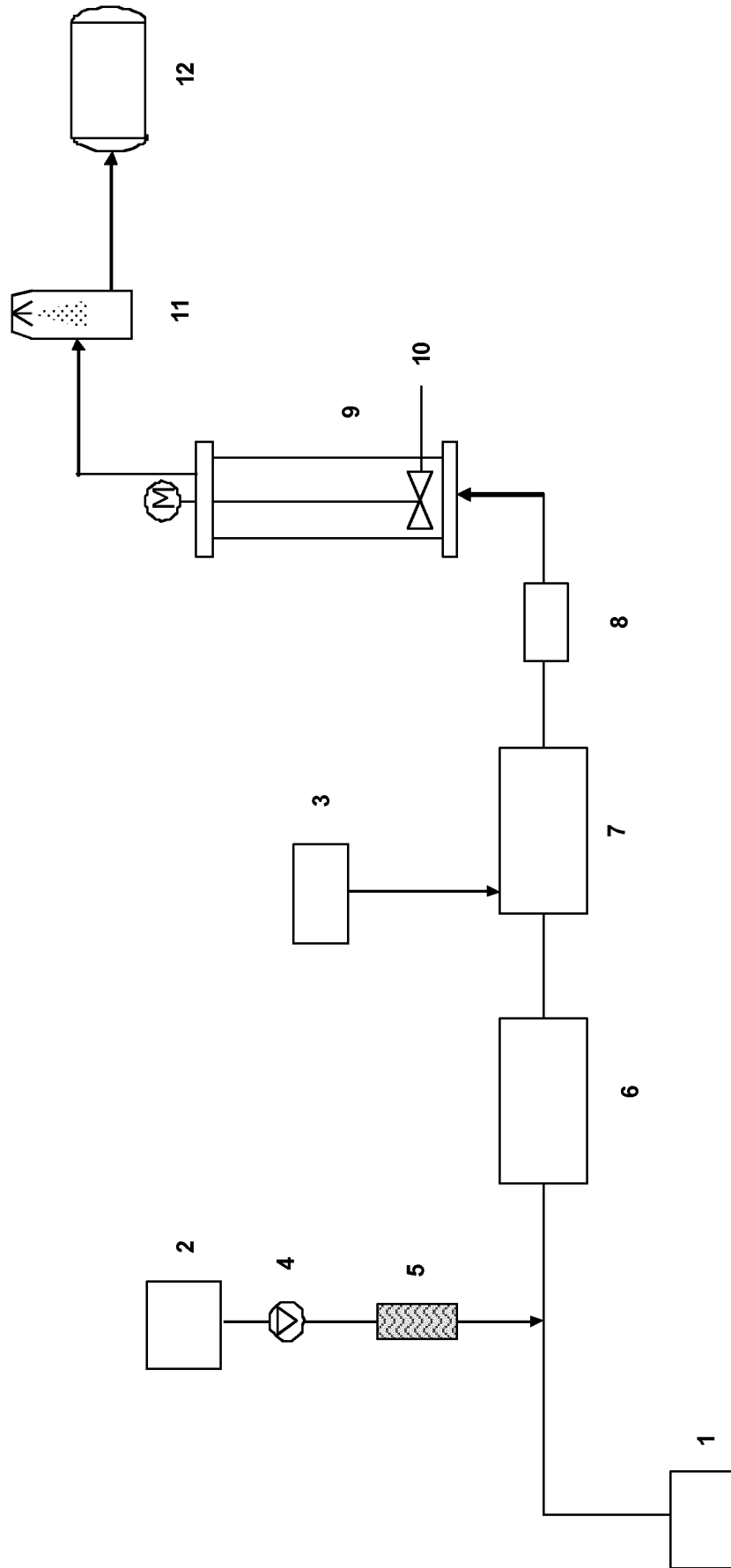


Fig 1:

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/050966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01D15/00 C01B25/10 B01J8/02 B01J8/18 B01J8/24 B01J19/24 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) C01D C01B 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, 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	DATABASE WPI Week 199936 1 July 1999 (1999-07-01) Thomson Scientific, London, GB; AN 1999-424692 XP002669525, & JP 11 171518 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 29 June 1999 (1999-06-29) cited in the application	12		
A	abstract -----	1-11		
A	DE 196 14 503 A1 (BASF AG [DE]) 17 October 1996 (1996-10-17) column 4, lines 10-17; example 1 -----	1-11		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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			
4 April 2013	17/04/2013			
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 Stratford, Katja			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2013/050966

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See annex

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-12

A method and apparatus for preparing LiPF₆ and PF₅

1.1. Claims 1-8 (in full); 9-11 (in part)

A method and apparatus for preparing LiPF₆

1.2. Claims 12 (in full); 9-11 (in part)

A method and apparatus for preparing PF₅

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/050966

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11171518	A	29-06-1999	-----	
DE 19614503	A1	17-10-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/050966

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01D15/00 C01B25/10 B01J8/02 B01J8/18 B01J8/24 B01J19/24 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01D C01B B01J Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 199936 1. Juli 1999 (1999-07-01) Thomson Scientific, London, GB; AN 1999-424692 XP002669525, & JP 11 171518 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 29. Juni 1999 (1999-06-29) in der Anmeldung erwähnt	12
A	Zusammenfassung -----	1-11
A	DE 196 14 503 A1 (BASF AG [DE]) 17. Oktober 1996 (1996-10-17) Spalte 4, Zeilen 10-17; Beispiel 1 -----	1-11
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. April 2013		17/04/2013
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 Stratford, Katja

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-12

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von LiPF₆ und PF₅

1.1. Ansprüche: 1-8(vollständig); 9-11(teilweise)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von LiPF₆

1.2. Ansprüche: 12(vollständig); 9-11(teilweise)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von PF₅

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/050966

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11171518	A	29-06-1999	-----
DE 19614503	A1	17-10-1996	KEINE
