



(12)

# Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 028 165.9

(22) Anmeldetag: **16.06.2006** (43) Offenlegungstag: **20.12.2007**  (51) Int Cl.8: **C08B 17/02** (2006.01)

**CO7H 13/02** (2006.01) **CO7H 1/00** (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE; Universität Siegen, 57072 Siegen, DE

(72) Erfinder:

Stegmann, Veit, Dr., 68167 Mannheim, DE; Massonne, Klemens, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; D'Andola, Giovanni, Dr., 69120 Heidelberg, DE; Mormann, Werner, Prof. Dr., 57076 Siegen, DE; Wezstein, Markus, Dr., 57399 Kirchhundem, DE; Leng, Wei, 57076 Siegen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

#### (54) Bezeichnung: Verfahren zur Acylierung von Cellulose

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Acylierung von Poly-, Oligo- oder Disacchariden oder Derivaten hiervon, indem man diese in einer ionischen Flüssigkeit löst und mit einem Keten umsetzt, sowie neue acylierte Poly-, Oligo- oder Disaccharide oder Derivate hiervon.

#### **Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Acylierung von Cellulose indem man Cellulose mit einem Keten oder einem Diketen in einer ionischen Flüssigkeit umsetzt.

[0002] Cellulose ist der bedeutendste nachwachsende Rohstoff und stellt ein wichtiges Ausgangsmaterial für beispielsweise die Textil-, Papier- und Vliesstoffindustrie dar. Sie dient ferner als Rohstoff für Derivate und Modifizierungen von Cellulose, zu denen Celluloseether, wie z.B. Methylcellulose und Carboxymethylcellulose, Celluloseester basierend auf organischen Säuren, wie z.B. Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, sowie Celluloseester basierend auf anorganischen Säuren, wie z.B. Cellulosenitrat, und andere zählen. Diese Derivate und Modifizierungen finden vielfältige Anwendung, beispielsweise in der Textil-, Lebensmittel-, Bau- und Lackindustrie. Von besonderem Interesse ist hierbei Celluloseacetat.

**[0003]** Bei der industriellen Herstellung von Celluloseacetat werden Baumwoll-Linters oder aufbereiteter Holzzellstoff mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure oder Perchlorsäure als Katalysator umgesetzt. Hierbei tritt eine nennenswerte Abnahme der Kettenlänge des Cellulosegrundkörpers auf. Dieser Effekt wird auf eine hydrolytische Spaltung der glycosidischen Bindungen, als Konsequenz der stark sauren Reaktionsbedingungen, zurückgeführt. Weiterhin hat das so erhaltene Celluloseacetat einen Substitutionsgrad (DS) von 3 (= Cellulosetriacetat). Für die Verspinnung ist allerdings ein DS von etwa 2,5 notwendig. Daher wird Cellulosetriacetat einer partiellen Deacylierung unterworfen.

**[0004]** Weiterhin wird in US 1,990,483 die Herstellung von gemischten Celluloseestern beschrieben, wobei beispielsweise Cellulose mit Propionsäure, welche geringe Mengen an Schwefelsäure enthält, vermischt wird und in das Reaktionsgemisch Keten (CH<sub>2</sub>CO) eingeleitet wird. Zur Einstellung des gewünschten DS kann das so erhaltene Celluloseacetat/propionat einer üblichen Deacylierung unterworfen werden.

**[0005]** Die oben genannten Methoden weisen also diverse Nachteile auf. So können die acylierten Cellulosen mit einem DS kleiner 3 nicht direkt herstellt werden. Weiterhin kann eine Reduzierung des DP's (Polymerisationsgrad) im Vergleich zu der eingesetzten Cellulose auftreten. Somit besteht ein Bedarf, Verfahren zur gezielten Darstellung von acylierten Cellulosen mit einem definierten DS bereitzustellen.

**[0006]** Es wurde nun ein Verfahren zur Darstellung von acylierten Cellulosen mit definiertem DS gefunden, indem man Cellulose in einer ionischen Flüssigkeit löst und mit einem Keten oder einem Diketen behandelt. Weiterhin wurden neue acylierte Cellulosen gefunden.

[0007] Ionische Flüssigkeiten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise (A) Salze der allgemeinen Formel (I)

$$[A]_{\Gamma}^{\dagger}[Y]^{-} \tag{I},$$

in der n für 1, 2, 3 oder 4 steht, [A]<sup>+</sup> für ein quartäres Ammonium-Kation, ein Oxonium-Kation, ein Sulfonium-Kation oder ein Phosphonium-Kation und [Y]<sup>n-</sup> für ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Anion steht; (B) gemischte Salze der allgemeinen Formeln (II)

$$[A^{1}]^{+}[A^{2}]^{+}[Y]^{n-}$$
 (IIa),

wobei n = 2;

$$[A^{1}]^{+}[A^{2}]^{+}[A^{3}]^{+}[Y]^{n-}$$
 (IIb),

wobei n = 3; oder

$$[A^1]^{+}[A^2]^{+}[A^3]^{+}[A^4]^{+}[Y]^{n-}$$
 (IIc),

wobei n = 4 und wobei  $[A^1]^+$ ,  $[A^2]^+$ ,  $[A^3]^+$  und  $[A^4]^+$  unabhängig voneinander aus den für  $[A]^+$  genannten Gruppen ausgewählt sind und  $[Y]^{n-}$  die unter (A) genannte Bedeutung besitzt.

**[0008]** Vorzugsweise besitzen die ionischen Flüssigkeiten einen Schmelzpunkt von weniger als 180°C. Besonders bevorzugt liegt der Schmelzpunkt in einem Bereich von –50°C bis 150°C, insbesondere bevorzugt im Bereich von –20°C bis 120°C und außerordentlich bevorzugt unter 100°C.

**[0009]** Bei den erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um organische Verbindungen, d.h. dass mindestens ein Kation oder ein Anion der ionischen Flüssigkeit einen organischen Rest enthält.

**[0010]** Verbindungen, die sich zur Bildung des Kations [A]<sup>+</sup> von ionischen Flüssigkeiten eignen, sind z.B. aus DE 102 02 838 A1 bekannt. So können solche Verbindungen Sauerstoff-, Phosphor-, Schwefel- oder insbesondere Stickstoffatome enthalten, beispielsweise mindestens ein Stickstoffatom, bevorzugt 1 bis 10 Stickstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 Stickstoffatome. Gegebenenfalls können auch weitere Heteroatome wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphoratome enthalten sein. Das Stickstoffatom ist ein geeigneter Träger der positiven Ladung im Kation der ionischen Flüssigkeit, von dem im Gleichgewicht dann ein Proton bzw. ein Alkylrest auf das Anion übergehen kann, um ein elektrisch neutrales Molekül zu erzeugen.

[0011] Für den Fall, dass das Stickstoffatom der Träger der positiven Ladung im Kation der ionischen Flüssigkeit ist, kann bei der Synthese der ionischen Flüssigkeiten zunächst durch Quarternisierung am Stickstoffatom etwa eines Amins oder Stickstoff-Heterocyclus' ein Kation erzeugt werden. Die Quarternisierung kann durch Alkylierung des Stickstoffatoms erfolgen. Je nach verwendetem Alkylierungsreagens werden Salze mit unterschiedlichen Anionen erhalten. In Fällen, in denen es nicht möglich ist, das gewünschte Anion bereits bei der Quarternisierung zu bilden, kann dies in einem weiteren Syntheseschritt erfolgen. Ausgehend beispielsweise von einem Ammoniumhalogenid kann das Halogenid mit einer Lewissäure umgesetzt werden, wobei aus Halogenid und Lewissäure ein komplexes Anion gebildet wird. Alternativ dazu ist der Austausch eines Halogenidions gegen das gewünschte Anion möglich. Dies kann durch Zugabe eines Metallsalzes unter Ausfällung des gebildeten Metallhalogenids, über einen Ionenaustauscher oder durch Verdrängung des Halogenidions durch eine starke Säure (unter Freisetzung der Halogenwasserstoffsäure) geschehen. Geeignete Verfahren sind beispielsweise in Angew. Chem. 2000, 112, S. 3926–3945 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

**[0012]** Geeignete Alkylreste, mit denen das Stickstoffatom in den Aminen oder Stickstoff-Heterocyclen beispielsweise quarternisiert sein kann, sind  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und ganz besonders bevorzugt Methyl. Die Alkylgruppe kann unsubstituiert sein oder einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aufweisen.

**[0013]** Bevorzugt sind solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus, insbesondere einen fünfgliedrigen Heterocyclus, enthalten, der mindestens ein Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufweist. Ebenfalls inbesonders bevorzugt sind solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus enthalten, der ein, zwei oder drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom aufweist, ganz besonders bevorzugt solche mit zwei Stickstoffatomen. Weiterhin bevorzugt sind aromatische Heterocyclen.

**[0014]** Besonders bevorzugte Verbindungen sind solche, die ein Molgewicht unter 1000 g/mol aufweisen, ganz besonders bevorzugt unter 500 g/mol und insbesondere unter 350 g/mol.

[0015] Weiterhin sind solche Kationen bevorzugt, die ausgewählt sind aus den Verbindungen der Formeln (II-la) bis (IIIw),

(IIIk') (IIII) (IIIk) (IIIm) (IIIm') (IIIn) (IIIo) (IIIo') (IIIn') (IIIp) (IIIq) (IIIq') (IIIr) (IIIr') (Illq")

sowie Oligomere, die diese Strukturen enthalten.

[0016] Weitere geeignete Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIx) und (IIIy)



sowie Oligomere, die diese Strukturen enthalten.

[0017] In den oben genannten Formeln (IIIa) bis (IIIy) stehen

- der Rest R für Wasserstoff, einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; und
- die Reste R¹ bis R9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Sulfo-Gruppe oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Reste R¹ bis R9, welche in den oben genannten Formeln (III) an ein Kohlenstoffatom (und nicht an ein Heteroatom) gebunden sind, zusätzlich auch für Halogen oder eine funktionelle Gruppe stehen können; oder

zwei benachbarte Reste aus der Reihe R¹ bis R9 zusammen auch für einen zweibindigen, Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

**[0018]** Als Heteroatome kommen bei der Definition der Reste R und R¹ bis R³ prinzipiell alle Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine -CH₂-, eine -CH=, eine -C≡ oder eine =C=-Gruppe zu ersetzen. Enthält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbesondere -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR'-, -N=, -PR'-, -PR'₃ und -SiR'₂- genannt, wobei es sich bei den Resten R' um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests handelt. Die Reste R¹ bis R³ können dabei in den Fällen, in denen diese in den oben genannten Formeln (III) an ein Kohlenstoffatom (und nicht an ein Heteroatom) gebunden sind, auch direkt über das Heteroatom

gebunden sein.

**[0019]** Als funktionelle Gruppen kommen prinzipiell alle funktionellen Gruppen in Frage, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien -OH (Hydroxy), =O (insbesondere als Carbonylgruppe), -NH $_2$  (Amino), -NHR', -NR $_2$ ', =NH (Imino), =NR', -COOH (Carboxy), -CONH $_2$  (Carboxamid), -SO $_3$ H (Sulfo) und -CN (Cyano) genannt. Fuktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa -O- (Ether), -S- (Thioether), -COO- (Ester), -CONH- (sekundäres Amid) oder -CONR'- (tertiäres Amid), mit umfasst sind, beispielsweise Di-(C $_1$ -C $_4$ -Alkyl)-amino, C $_1$ -C $_4$ -Alkyloxycarbonyl oder C $_1$ -C $_4$ -Alkyloxy. Bei den Resten R' handelt es sich um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests.

[0020] Als Halogene seien Fluor, Chlor, Brom und lod genannt.

#### [0021] Bevorzugt steht der Rest R für

- unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder ein bis mehrfach mit Hydroxy, Halogen, Phenyl, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl und/oder  $SO_3$ H substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl mit insgesamt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxy-carbonyl)-ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluorpentyl, Undecylfluorpentyl, Undecylfluorspentyl, 6-Hydroxyhexyl und Propylsulfonsäure;
- Vinyl;
- 1-Propen-1-yl, 1-Propen-2-yl und 1-Propen-3-yl; und
- N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-amino, wie beispielsweise N,N-Dimethylamino und N,N-Diethylamino.

**[0022]** Besonders bevorzugt steht der Rest R für unverzweigtes und unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 1-Propen-3-yl, insbesondere für Methyl, Ethyl, 1-Butyl und 1-Octyl sowie für  $CH_3O$ - $(CH_2CH_2O)_m$ - $CH_2CH_2$ - und  $CH_3CH_2O$ - $(CH_2CH_2O)_m$ - $CH_2CH_2$ - mit m gleich 0 bis 3.

[0023] Bevorzugt stehen die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> unabhängig voneinander für

- · Wasserstoff;
- · Halogen;
- eine funktionelle Gruppe;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl; oder
- einen gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten; oder zwei benachbarte Reste zusammen für

• einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring.

[0024] Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl handelt es sich bevorzugt um Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethylthyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tridecyl, 1-Tetradecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Heptadecyl, 1-Octadecyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Benzyl (Phenylmethyl), Diphenylmethyl (Benzhydryl), Triphenylmethyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminoe nopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl, 6-Ethoxyhexyl, Acetyl,  $C_mF_{2(m-a)+(1-b)}H_{2a+b}$  mit m gleich 1 bis 30,  $0 \le a \le m$  und b = 0 oder 1 (beispielsweise  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $CH_2CH_2-C_{(m-2)}F_{2(m-2)+1}$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$ ,  $C_{12}F_{25}$ ), Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, Methoxymethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-dioxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl. 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl. 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl. 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-dioxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

**[0025]** Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl handelt es sich bevorzugt um Vinyl, 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder  $C_mF_{2(m-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $m \le 30$ ,  $0 \le a \le m$  und b = 0 oder 1.

**[0026]** Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl handelt es sich bevorzugt um Phenyl, Tolyl, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl, Ethoxymethylphenyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl oder  $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \le a \le 5$ .

**[0027]** Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthio-

cyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl,  $C_m F_{2(m-a)-(1-b)} H_{2a-b}$  mit  $m \le 30$ ,  $0 \le a \le m$  und b = 0 oder 1 sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl.

**[0028]** Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl handelt es sich bevorzugt um 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl oder  $C_nF_{2(m-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$  mit  $m \le 30$ ,  $0 \le a \le m$  und b = 0 oder 1.

**[0029]** Bei einen gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus handelt es sich bevorzugt um Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl oder Difluorpyridyl.

**[0030]** Bilden zwei benachbarte Reste gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring, so handelt es sich bevorzugt um 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 3-Oxa-1,5-pentylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

**[0031]** Enthalten die oben genannten Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen, so ist die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

**[0032]** Enthalten die oben genannten Reste Heteroatome, so befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei Kohlenstoffatome.

[0033] Besonders bevorzugt stehen die Reste R¹ bis R9 unabhängig voneinander für

- · Wasserstoff;
- unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder ein bis mehrfach mit Hydroxy, Halogen, Phenyl, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl und/oder  $SO_3$ H substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl mit insgesamt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxy-carbonyl)-ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorisopropyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluorpentyl, Undecylfluorpentyl, Undecylfluorisopentyl, 6-Hydroxyhexyl und Propylsulfonsäure;
- Glykole, Butylenglykole und deren Oligomere mit 1 bis 100 Einheiten und einem Wasserstoff oder einem  $C_1$  bis  $C_8$ -Alkyl als Endgruppe, wie beispielsweise  $R^AO$ -( $CHR^B$ - $CH_2$ - $O)_m$ - $CHR^B$ - $CH_2$  oder  $R^AO$ -( $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$  mit  $R^A$  und  $R^B$  bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und n bevorzugt 0 bis 3, insbesondere 3-Oxabutyl, 3-Oxapentyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;
- Vinyl;
- 1-Propen-1-yl, 1-Propen-2-yl und 1-Propen-3-yl; und
- N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-amino, wie beispielsweise N,N-Dimethylamino und N,N-Diethylamino.

**[0034]** Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R¹ bis R9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C $_1$ -C $_1$ 8-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, für Phenyl, für 2-Hydroxyethyl, für 2-Cyanoethyl, für 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, für 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, für 2-(n-Butoxycarbonyl)ethyl, für N,N-Dimethylamino, für N,N-Diethylamino, für Chlor sowie für CH $_3$ O-(CH $_2$ CH $_2$ O) $_m$ -CH $_2$ CH $_2$ - mit m gleich 0 bis 3.

[0035] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyridiniumionen (IIIIa) solche ein, bei denen

- einer der Reste R¹ bis R⁵ Methyl, Ethyl oder Chlor ist und die verbleibenden Reste R¹ bis R⁵ Wasserstoff sind:
- R<sup>3</sup> Dimethylamino ist und die verbleibenden Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff sind;
- alle Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoff sind;
- R<sup>2</sup> Carboxy oder Carboxamid ist und die verbleibenden Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff sind; oder
- R¹ und R² oder R² und R³ 1,4-Buta-1,3-dienylen ist und die verbleibenden Reste R¹, R², R⁴ und R⁵ Wasserstoff sind:

und insbesondere solche, bei denen

- R1 bis R5 Wasserstoff sind; oder
- einer der Reste R¹ bis R⁵ Methyl oder Ethyl ist und die verbleibenden Reste R¹ bis R⁵ Wasserstoff sind.

[0036] Als ganz besonders bevorzugte Pyridiniumionen (IIIa) seien genannt 1-Methylpyridinium, 1-Ethylpyridinium, 1-(1-Butyl)pyridinium, 1-(1-Hexyl)pyridinium, 1-(1-Octyl)-pyridinium, 1-(1-Hexyl)-pyridinium, 1-(1-Octyl)-pyridinium, 1-(1-Dodecyl)-pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-pyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-pyridinium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Ethyl-2-methylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-methylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1,2-Diethylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-ethylpy-1-(1-Hexyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-ethylpyridinium, 1,2-Dimethyl-5-ethylpyridinium, 1,5-Diethyl-2-methyl-pyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methyl-3-ethy um und 1-(1-Octyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium und 1-(1-Hexadecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium.

[0037] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyridaziniumionen (IIIb) solche ein, bei denen

- R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Wasserstoff sind; oder
- einer der Reste R¹ bis R⁴ Methyl oder Ethyl ist und die verbleibenden Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff sind.

[0038] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyrimidiniumionen (IIIc) solche ein, bei denen

- R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind; oder
- R1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, R2 und R4 Methyl sind und R3 Wasserstoff ist.

[0039] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyraziniumionen (IIId) solche ein, bei denen

- R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind;
- R1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, R2 und R4 Methyl sind und R3 Wasserstoff ist;
- R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Methyl sind; oder
- R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Methyl Wasserstoff sind.

[0040] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazoliumionen (IIIe) solche ein, bei denen

• R¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Octyl, 1-Propen-3-yl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl und R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

[0041] Als ganz besonders bevorzugte Imidazoliumionen (IIIe) seien genannt 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Dotyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methyl-imidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Oc limidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, thyl-3-ethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium und 1-(Prop-1-en-3-yl)-3-methylimidazolium.

[0042] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyrazoliumionen (IIIf), (IIIg) beziehungsweise (IIIg') solche ein, bei denen

• R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0043] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyrazoliumionen (IIIh) solche ein, bei denen

• R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0044] Ganz besonders bevorzugt setzt man als 1-Pyrazoliniumionen (IIIi) solche ein, bei denen

• unabhängig voneinander R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff oder Methyl sind.

[0045] Ganz besonders bevorzugt setzt man als 2-Pyrazoliniumionen (IIIj) beziehungsweise (IIIj') solche ein, bei denen

• R¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R² bis R6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0046] Ganz besonders bevorzugt setzt man als 3-Pyrazoliniumionen (IIIk) beziehungsweise (IIIk') solche ein, bei denen

• R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R³ bis R6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0047] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazoliniumionen (IIII) solche ein, bei denen

• R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder Phenyl sind, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0048] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazoliniumionen (IIIm) beziehungsweise (IIIm') solche ein, bei denen

• R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R³ bis R6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0049] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazoliniumionen (IIIn) beziehungsweise (IIIn') solche ein, bei denen

• R¹ bis R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R⁴ bis R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0050] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Thiazoliumionen (IIIo) beziehungsweise (IIIo') sowie als Oxazoliumionen (IIIp) solche ein, bei denen

• R¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0051] Ganz besonders bevorzugt setzt man als 1,2,4-Triazoliumionen (IIIq), (IIIq') beziehungsweise (IIIq") solche ein, bei denen

• R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist.

[0052] Ganz besonders bevorzugt setzt man als 1,2,3-Triazoliumionen (IIIr), (IIIr') beziehungsweise (IIIr'') solche ein, bei denen

• R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind, oder R² und R³ zusammen 1,4-Buta-1,3-dienylen ist.

[0053] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyrrolidiniumionen (IIIs) solche ein, bei denen

• R¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R² bis R9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0054] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazolidiniumionen (IIIt) solche ein, bei denen

• R¹ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R² und R³ sowie R⁵ bis R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

[0055] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Ammoniumionen (IIIu) solche ein, bei denen

• R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl sind; oder

•  $R^1$  und  $R^2$  zusammen 1,5-Pentylen oder 3-Oxa-1,5-pentylen sind und  $R^3$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl ist.

**[0056]** Als ganz besonders bevorzugte Ammoniumionen (IIIu) seien genannt Methyl-tri-(1-butyl)-ammonium, N,N-Dimethylpiperidinium und N,N-Dimethylmorpholinium.

[0057] Beispiele für die tertiären Amine, von denen sich die quartären Ammoniumionen der allgemeinen Formel (Illu) durch Quarternisierung mit den genannten Resten R ableiten, sind Diethyl-n-butylamin, Diethyl-tert-butylamin, Diethyl-n-pentylamin, Diethylhexylamin, Diethyloctylamin, Diethyl-(2-ethylhexyl)-amin, Di-n-propylbutylamin, Di-n-propyl-n-pentylamin, Di-n-propylhexylamin, Di-n-propyloctylamin, Di-isopropylethylamin, Di-isopropylethylamin, Di-isopropyloctylamin, Di-isopropyloctylamin, Di-isopropyloctylamin, Di-n-butylethylamin, Di-n-butyl-n-pentylamin, Di-n-butyl-n-pentylamin, Di-n-butyl-n-pentylamin, Di-n-butyl-n-pentylamin, Di-n-butyl-n-pentylamin, Di-n-butyl-pyrrolidin, N-n-Pentylpyrrolidin, N-n-Pentylpyrrolidin, N-n-Pentylpyrrolidin, N-n-Pentylpyrrolidin, N-n-Pentylpyrrolidin, N-n-Pentylpyrrolidin, N-n-Pentylpiperidin, N-n-Pent

**[0058]** Bevorzugte quartären Ammoniumionen der allgemeinen Formel (IIIu) sind solche, die sich von folgenden tertiären Aminen durch Quarternisierung mit den genannten Resten R ableiten, lassen, wie Di-iso-propylethylamin, Diethyl-tert-butylamin, Di-iso-propylbutylamin, Di-n-butyl-n-pentylamin, N,N-Di-n-butylcyclohexylamin sowie tertiäre Amine aus Pentylisomeren.

**[0059]** Besonders bevorzugte tertiäre Amine sind Di-n-butyl-n-pentylamin und tertiäre Amine aus Pentylisomeren. Ein weiteres bevorzugtes tertiäres Amin, das drei identische Reste aufweist, ist Triallylamin.

[0060] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Guanidiniumionen (IIIu) solche ein, bei denen • R¹ bis R⁵ Methyl sind.

[0061] Als ganz besonders bevorzugtes Guanidiniumion (IIIu) sei genannt N,N,N',N',N'',N'',N''-Hexamethylguanidinium.

[0062] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Choliniumionen (IIIw) solche ein, bei denen

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder 1-Octyl sind und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, -SO<sub>2</sub>OH oder -PO(OH)<sub>2</sub> ist;
- R<sup>1</sup> Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder 1-Octyl ist, R<sup>2</sup> eine -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OR<sup>4</sup>-Gruppe ist und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, -SO<sub>2</sub>OH oder -PO(OH)<sub>2</sub> sind; oder
- R<sup>1</sup> eine -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OR<sup>4</sup>-Gruppe ist, R<sup>2</sup> eine -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OR<sup>5</sup>-Gruppe ist und R<sup>3</sup> bis R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, -SO<sub>2</sub>OH oder -PO(OH)<sub>2</sub> sind.

**[0063]** Besonders bevorzugte Choliniumionen (IIIw) sind solche, bei denen R³ ausgewählt ist aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

[0064] Ganz besonders bevorzugt setzt man als Phosphoniumionen (IIIx) solche ein, bei denen

•  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, insbesondere Butyl, Isobutyl, 1-Hexyl oder 1-Octyl sind.

**[0065]** Unter den vorstehend genannten heterocyclischen Kationen sind die Pyridiniumionen, Pyrazolinium-, Pyrazoliumionen und die Imidazolinium- sowie die Imidazoliumionen bevorzugt. Weiterhin sind Ammoniumionen bevorzugt.

**[0066]** Insbesondere bevorzugt sind 1-Methylpyridinium, 1-Ethylpyridinium, 1-(1-Butyl)pyridinium, 1-(1-Hexyl)pyridinium, 1-(1-Octyl)pyridinium, 1-(1-Dodecyl)pyridinium, 1-(1-Dodecyl)pyridinium, 1-(1-Tettadecyl)pyridinium, 1-(1-Hexadecyl)pyridinium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Ethyl-2-methylpyridinium,

1-(1-Butyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Tettadecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-methylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1,2-Dethylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Tettadecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-ethylpyridinium, 1,2-Dimethyl-5-ethyl-pyridinium, 1,5-Diethyl-2-methyl-pyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, cyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tettadecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tettadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tettadecyl)-3-met thylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethyl-imidazolium und 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-Butylimidazolium, 1.4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1.4.5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium und 1-(Prop-1-en-3-yl)-3-methylimidazolium.

[0067] Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen einsetzbar.

[0068] Das Anion [Y]<sup>n-</sup> der ionischen Flüssigkeit ist beispielsweise ausgewählt aus

• der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen der Formel:

F-, Cl-, Br-, I-, BF<sub>4</sub>-, PF<sub>6</sub>-, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-, (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>-, CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>-, CN-, SCN-, OCN-

• der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate der allgemeinen Formel:

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaSO<sub>3</sub><sup>-</sup>

• der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formel

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, R<sup>a</sup>PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HR<sup>a</sup>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>

• der Gruppe der Phosphonate und Phosphinate der allgemeinen Formel:

RaHPO3-, RaRbPO2-, RaRbPO3-

• der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formel:

PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sup>a</sup>PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, R<sup>a</sup>HPO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>

• der Gruppe der Phosphonite und Phosphinite der allgemeinen Formel:

RaRbPO, RaHPO, RaHPO, RaHPO

• der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel:

RaCOO-

• der Gruppe der Borate der allgemeinen Formel:

BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaRbBO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaHBO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, B(ORa)(ORb)(ORb)(ORc)(ORd)<sup>-</sup>, B(HSO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, B(RaSO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>

• der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formel:

RaBO22-, RaRBO

• der Gruppe der Silikate und Kieselsäuresäureester der allgemeinen Formel:

SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, HSiO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, RaSiO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, RaRbSiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, RaRbSiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, RaRbSiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HRaSiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>RaSiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HRaRbSiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

• der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formel:

 $R^aSiO_3^{3-}$ ,  $R^aR^bSiO_2^{2-}$ ,  $R^aR^bR^cSiO_7^{-}$ ,  $R^aR^bR^cSiO_3^{-}$ ,  $R^aR^bR^cSiO_2^{-}$ ,  $R^aR^bSiO_3^{2-}$ 

• der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide und Sulfonylimide der allgemeinen Formel:

• der Gruppe der Methide der allgemeinen Formel:

[0069] Darin bedeuten  $R^a$ ,  $\dot{R}^b$ ,  $R^c$  und  $R^d$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, gegebe-

nenfalls durch ein oder mehrere nicht-benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere unsubstituierte oder substituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden können, wobei die genannten Reste jeweils zusätzlich durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

[0070] Darin sind gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hetadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, α,α-Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenlythioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylamino minopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl.

**[0071]** Gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht-benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkyl sind beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxapentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Hydroxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxatetradecyl, 5-Methoxy-3-oxapentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Methoxy-4-oxaheptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Methoxy-5-oxanonyl, 14-Methoxy-5,10-oxatetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxapentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Ethoxy-4-oxaheptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxanonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxatetradecyl.

**[0072]** Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam beispielsweise als anellierter Baustein 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen bedeuten.

**[0073]** Die Anzahl der nicht-benachbarten Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist grundsätzlich nicht beschränkt, bzw. beschränkt sich automatisch durch die Größe des Rests oder des Ringbausteins. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem jeweiligen Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 oder ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3. Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein, bevorzugt mindestens zwei Kohlenstoffatom(e).

**[0074]** Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

**[0075]** Unter dem Begriff "funktionelle Gruppen" sind beispielsweise die folgenden zu verstehen: Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di- $(C_1-C_4$ -Alkyl)-amino,  $C_1-C_4$ -Alkyloxycarbonyl, Cyano oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy. Dabei ist  $C_1-C_4$ -Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

**[0076]** Gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl sind beispielsweise Phenyl, Tolyl, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl,

Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl.

**[0077]** Gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl sind beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Dimethylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie Norbornyl oder Norbornenyl.

**[0078]** Ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus ist beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl.

**[0079]** Bevorzugte Anionen sind ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen, der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate, der Gruppe der Phosphate, sowie der Gruppe der Carbonsäuren, insbesondere aus der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen, der Gruppe der Carbonsäuren, der Gruppe enthaltend  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $R^aOSO_3^{-}$  und  $R^aSO_3^{-}$ , sowie der Gruppe enthaltend  $PO_4^{3-}$  und  $R^aR^bPO_a^{-}$ .

**[0080]** Bevorzugte Anionen sind insbesondere Chlorid, Bromid, Iodid, SCN $^-$ , OCN $^-$ , CN $^-$ , Acetat, Propionat, Benzoat, C $_1$ -C $_4$ -Alkylsulfate, R $^a$ -COO $^-$ , R $^a$ SO $_3$  $^-$ , R $^a$ R $^b$ PO $_4$  $^-$ , Methansulfonat, Tosylat oder Di-(C $_1$ -C $_4$ -alkyl)phosphate.

**[0081]** Besonders bevorzugte Anionen sind Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

[0082] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden ionische Flüssigkeiten der Formel I mit  $[A]_n^+$  1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, xyl)-3-methyl-imidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octyli-1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, cyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methy xadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1dazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethyli-1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium, 1-(Prop-1-en-3-yl)-3-methylimidazolium; und

 $[Y]^{n+}$  CI<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>; eingesetzt.

[0084] Insbesondere werden ionische Flüssigkeiten der Formel I mit

**[0083]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden ionische Flüssigkeiten eingesetzt, deren Anionen ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend  $HSO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$   $H_2PO_4^-$  und  $HR^aPO_4^-$ ; insbesondere  $HSO_4^-$ .

[A]<sub>n</sub><sup>+</sup> 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium,

thylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-

xadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium oder 1-(Prop-1-en-3-yl)-3-methylimidazolium; und  $[Y]^{n+}$  HSO<sub>4</sub>-; eingesetzt.

**[0085]** In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine ionische Flüssigkeit der Formel I verwendet oder ein Gemisch von ionischen Flüssigkeiten der Formel I, vorzugsweise wird eine ionische Flüssigkeit der Formel I eingesetzt.

**[0086]** In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es möglich eine ionische Flüssigkeit der Formel II zu verwenden oder ein Gemisch von ionischen Flüssigkeiten der Formel II, vorzugsweise wird eine ionische Flüssigkeit der Formel II eingesetzt.

**[0087]** In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es möglich ein Gemisch von ionischen Flüssigkeiten der Formeln I und II zu verwenden.

[0088] Ketene im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Ketene der Formel IVa und Diketene im Sinne der vorliegenden Erfindungen sind Diketene der Formel IVb1 oder gemischte Diketene der Formel IVb2,

$$\begin{bmatrix} R^{x} \\ R^{y} \end{bmatrix} = 0 \qquad \begin{bmatrix} R^$$

wobei die Reste folgende Bedeutung haben:

 $R^x$ ,  $R^y$ ,  $R^y$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocyclyl, wobei die sieben letztgenannten Reste ggf. substituiert sein können; oder

 $R^x$  und  $R^y$  bzw.  $R^{x'}$  und  $R^{y'}$  bilden gemeinsam eine ggf. substituierte  $-X_o-(CH_2)_p-$ ,  $-(CH_2)_q-X-(CH_2)_r-$  oder eine -CH=CH-CH=CH--Kette, wobei

 $X O, S, S(=O), S(=O)_2 \text{ oder } NR^z;$ 

R<sup>z</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

o 0 oder 1;

p 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8;

q, r 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

bedeuten.

**[0089]** Als gegebenenfalls substituierte  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl-Reste für  $R^x$ ,  $R^y$ , 'bzw.  $R^y$ ' seien insbesondere unsubstituierte  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl-Reste oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl-Reste genannt,

vorzugsweise  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl-Reste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-pentyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 1-1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Docyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Docyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl oder 1-Hexadecyl; oder

vorzugsweise durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-Reste, wie beispielsweise Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Methoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl,

2-(Butoxycarbonyl)-ethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, Formyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminopropyl nohexyl, Dimethylaminomethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, Phenoxymethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl pyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, Ethoxymethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl, 6-Ethoxyhexyl, 2-Butoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, 2-Methoxyisopropyl, Di $methoxymethyl,\ Diethoxymethyl,\ 2,2-Diethoxymethyl,\ 2,2-Diethoxymethyl,\ Acetyl,\ Propionyl,\ C_{m}F_{2(m-a)+(1-b)}H_{2a+b}$ mit m gleich 1 bis 30,  $0 \le a \le m$  und b = 0 oder 1 (beispielsweise  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $CH_2CH_2-C_{(m-2)}F_{2(m-2)-1}$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$ ,  $C_{12}F_{25}$ ), Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-dioxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 11-Methoxy-3,0-trioxa-undecyl, 11-Methoxy-3,0thoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxanonyl, 14-Methoxy-5,10-dioxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

**[0090]** Als gegebenenfalls substituierte  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl-Reste für  $R^x$ ,  $R^x$ ,  $R^y$ , 'bzw.  $R^y$  seien insbesondere unsubstituierte  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl-Reste oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl-Reste genannt, vorzugsweise  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl-Reste, wie beispielsweise Vinyl, 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl, besonders bevorzugt Vinyl oder 2-Propenyl;

vorzugsweise durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl-Reste, wie beispielsweise  $C_m F_{2(m-a)-(1-b)} H_{2a-b}$  mit  $m \le 30$ ,  $0 \le a \le m$  und b = 0 oder 1.

**[0091]** Als gegebenenfalls substituierte  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl-Reste für  $R^x$ ,  $R^x$ ,  $R^y$ , 'bzw.  $R^y$ ' seien insbesondere unsubstituierte  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl-Reste oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl-Reste genannt, vorzugsweise  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl-Reste, wie beispielsweise Ethinyl, 1-Propin-3-yl, 1-Propin-1-yl oder 3-Methyl-1-propin-3-yl, besonders bevorzugt Ethinyl oder 1-Propin-3-yl.

**[0092]** Als gegebenenfalls substituierte  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl-Reste für  $R^x$ ,  $R^y$ ,  $R^y$ , bzw.  $R^y$  seien insbesondere unsubstituierte  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl-Reste oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl-Reste genannt, vorzugsweise  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl-Reste, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloddecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl oder Butylcyclohexyl, sowie bicyclische System wie z.B. Norbornyl, vorzugsweise Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

oder

vorzugsweise durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl-Reste, wie beispielsweise Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl,  $C_mF_{2(m-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $m \le 30$ ,  $0 \le a \le m$  und b = 0 oder 1.

**[0093]** Als gegebenenfalls substituierte  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl-Reste für  $R^x$ ,  $R^x$ ,  $R^y$ , 'bzw.  $R^y$  seien insbesondere unsubstituierte  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkenyl-Reste oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkenyl-Reste genannt, vorzugsweise  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkenyl-Reste, wie beispielsweise 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl, sowie bicyclische System wie z.B. Norbornyl, besonders bevorzugt 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl oder 3-Cyclohexenyl;

vorzugsweise durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkenyl-Reste, wie beispielsweise  $C_nF_{2(m-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$  mit  $m \le 12, 0 \le a \le m$  und b = 0 oder 1.

**[0094]** Als gegebenenfalls substituierte Aryl-Reste für  $R^x$ ,  $R^y$ , 'bzw.  $R^{y'}$  seien insbesondere unsubstituierte  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl-Reste oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl-Reste genannt,

vorzugsweise  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl-Reste, wie beispielsweise Phenyl, α-Naphthyl oder β-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

oder

vorzugsweise durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl-Reste, wie Tolyl, Xylyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl, Ethoxymethylphenyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl oder  $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \le a \le 5$ , besonders bevorzugt 4-Tolyl.

**[0095]** Als gegebenenfalls substituierte Heterocyclyl-Reste seien insbesondere unsubstituierte Heteroaryl-Reste oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte Heteroaryl-Reste genannt,

vorzugsweise 5- oder 6-gliedrige Heteroaryl-Reste, welche Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisen, wie Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl oder Benzthiazolyl;

oder

vorzugsweise durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Cycloalkyl, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte 5- oder 6-gliedrige Heteroaryl-Reste, welche Sauerstoff-, Stickstoff-und/oder Schwefelatome aufweisen, wie Methylpyridy, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Chlorpyridyl, oder Difluorpyridyl.

**[0096]** Falls R<sup>x</sup> und R<sup>y</sup> bzw. R<sup>x'</sup> und R<sup>y'</sup> gemeinsam eine ggf. substituierte - $X_0$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- oder eine -CH=CH-CH=CH--Kette bilden, kommen vorzugsweise eine - $X_0$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- oder eine -CH=CH-CH=CH--Kette, besonders -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- oder -CH=CH-CH=CH-, insbesondere -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, in Betracht,

oder

eine durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-substituierte  $-X_0$ - $(CH_2)_p$ -,  $-(CH_2)_q$ -X- $(CH_2)_r$ - oder eine durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-substituierte -CH=CH-CH=CH--Kette, in Betracht.

[0097] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Ketene der Formel IVa eingesetzt.

[0098] Insbesondere werden Ketene der Formel IVa eingesetzt, wobei die Reste folgende Bedeutungen haben:

 $R^{x}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; außerordentlich bevorzugt Wasserstoff;  $R^{y}$  Wasserstoff.

[0099] Ebenso insbesondere werden Ketene der Formel IVa eingesetzt, wobei die Reste folgende Bedeutungen haben:

R<sup>x</sup> 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl oder 1-Hexadecyl; R<sup>y</sup> Wasserstoff.

**[0100]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Diketene der Formel IVb1 eingesetzt.

[0101] Insbesondere werden Diketene der Formel IVb1 eingesetzt, wobei die Reste folgende Bedeutungen haben:

 $R^{x}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$  Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff;  $R^{y}$  Wasserstoff.

**[0102]** Ebenso insbesondere bevorzugt sind Ketene der Formel IVb1, wobei die Reste folgende Bedeutungen haben:

R<sup>x</sup> 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl oder 1-Hexadecyl; R<sup>y</sup> Wasserstoff.

**[0103]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden gemischte Diketene der Formel IVb2 eingesetzt.

**[0104]** Insbesondere werden gemischte Diketene der Formel IVb2 eingesetzt, wobei die Reste folgende Bedeutungen haben:

 $R^x$ ,  $R^x$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff;  $R^y$ ,  $R^y$  Wasserstoff.

**[0105]** Ebenso insbesondere werden Ketene der Formel IVb2 eingesetzt, wobei die Reste folgende Bedeutungen haben:

Rx, Rx 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl oder 1-Hexadecyl

RY, RY Wasserstoff.

**[0106]** Für die erfindungsgemäße Acylierung von Cellulose können Cellulosen aus den unterschiedlichsten Quellen verwendet werden, wie z.B. aus Baumwolle, Flachs, Ramie, Stroh, Bakterien etc., oder aus Holz oder Bagasse, in der celluloseangereicherten Form.

**[0107]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber nicht nur zur Acylierung von Cellulose sondern generell zur Acylierung von Poly-, Oligo- und Disacchariden, sowie Derivaten hiervon, verwendet werden. Als Beispiele für Polysaccharide sind neben Cellulose und Hemicellulose, Stärke, Glycogen, Dextran und Tunicin zu nennen. Ebenso zählen hierzu die Polykondensate der D-Fructose, wie Inulin, sowie u.a. Chitin und Alginsäure. Saccharose stellt ein Beispiel für ein Disaccharid dar. Als Cellulosederivate kommen solche in Betracht, deren DS < 3 ist, u.a. Celluloseether, wie Methylcellulose und Carboxymethylcellulose, Celluloseester, wie Celluloseacetat, Cellulosebutyrat sowie Cellulosenitrat, jeweils mit einem DS < 3. Die entsprechenden Ausführungen gelten hier entsprechend.

**[0108]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Polysaccharid, wie z.B. Cellulose, Hemicellulose, Stärke, Glycogen, Dextran, Tunicin, Inulin, Chitin oder Alginsäure, vorzugsweise Cellulose, acyliert.

**[0109]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Disaccharid, wie z.B. Saccharose, acyliert.

**[0110]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Cellulosederivat, dessen DS < 3 ist, z.B ein Celluloseether, wie Methylcellulose und Carboxymethylcellulose, ein Celluloseester, wie Celluloseacetat, Cellulosebutyrat sowie Cellulosenitrat, jeweils mit einem DS < 3, acyliert.

**[0111]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Lösung von Cellulose in ionischer Flüssigkeit, hergestellt. Die Konzentration an Cellulose kann hierbei in großen Bereichen variiert werden. Üblicherweise liegt sie im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, bevorzugt bei 0,2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,3 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bei 0,5 bis 20% Gew.-%.

**[0112]** Dieser Lösungsvorgang kann bei Raumtemperatur oder unter Erwärmung durchgeführt werden, jedoch oberhalb der Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur der ionischen Flüssigkeit, üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 200°C, bevorzugt bei 20 bis 180°C, besonders bevorzugt bei 50 bis 150°C. Es ist aber auch möglich den Lösevorgang durch intensives Rühren bzw. Mischen sowie durch Eintrag von Mikrowellenoder Ultraschallenergie oder durch Kombination derselben zu beschleunigen.

[0113] Zu dieser so erhaltenen Lösung wird nun das Keten der Formel IV gegeben.

**[0114]** Das Keten der Formel IV kann in Substanz, in einer ionischen Flüssigkeit oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst zugegeben werden. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.butyl-ether, Terahydrofuran oder Dioxan, oder Ketone, wie Dimethylketon, oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan oder Dichlorethan Die Menge an Lösungsmittel, die verwendetet wird um das Keten der Formel IV zu lösen, sollte so bemessen werden, dass keine Ausfällung der Cellulose bei der Zugabe eintritt. Als ionische Flüssigkeit kommt vorzugsweise diejenige in Betracht, in welcher

die Cellulose selbst - wie voranstehend beschrieben - gelöst wird.

**[0115]** Falls das Keten der Formel IV gasförmig ist, so kann dieses in die Lösung von Cellulose in der ionischen Flüssigkeit eingegast werden.

[0116] In einer besonderen Ausführungsform wird das Keten der Formel IV in Substanz zugegeben.

**[0117]** In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird das Keten der Formel IV in einer ionischen Flüssigkeit gelöst zugegeben, wobei besonders bevorzugt die ionische Flüssigkeit verwendet wird, die auch zur Lösung der Cellulose verwendet wird.

**[0118]** In einer anderen Ausführungsform werden die ionische Flüssigkeit und das Keten der Formel IV vorgemischt und die Cellulose in dieser Mischung gelöst.

**[0119]** Es besteht auch die Möglichkeit, dass ein oder mehrere weitere Lösungsmittel, zu dem Reaktionsgemisch gegeben werden, oder bereits mit der ionischen Flüssigkeit oder dem Keten der Formel IV zugeführt werden. Als Lösungsmittel kommen hierbei solche Lösungsmittel in Frage, welche die Löslichkeit der Cellulose nicht negativ beeinträchtigen, wie aprotische dipolare Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Sulfolan. Weiterhin können auch stickstoffhaltige Basen, wie Pyridin etc., zusätzlich zugegeben werden.

**[0120]** In einer besonderen Ausführungsform enthält das Reaktionsgemisch neben der ionischen Flüssigkeit und ggf. dem Lösungsmittel, in dem das Keten der Formel IV gelöst ist, weniger als 5 Gew.%, bevorzugt weniger als 2 Gew.%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches, an weiteren Lösungsmitteln und/oder zusätzlichen stickstoffhaltigen Basen.

**[0121]** Es ist auch möglich das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Katalysators durchzuführen. Hierfür eignen sich die Alkali- oder Erdalkalisalze der  $C_1$ - $C_4$ -Alkancarbonsäuren oder der Benzoesäure. Beispiele hierfür sind Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumpropionat, Kaliumpropionat, Natriumbenzoat oder Kaliumbenzoat, vorzugsweise Natriumacetat. Es ist aber auch möglich die Säuren selbst, also die  $C_1$ - $C_4$ -Alkancarbonsäuren oder Benzoesäure, einzusetzen. Der Katalysator wird üblicherweise in Mengen bis zu 10 Mol-%, vorzugsweise bis zu 8 Mol-% bezogen auf das Keten der Formel IV eingesetzt.

**[0122]** Die Umsetzung wird in Abhängigkeit von der eingesetzten ionischen Flüssigkeit und dem eingesetzten Keten der Formel IV üblicherweise bei einer Temperatur von Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit bis 200°C, bevorzugt von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 150°C durchgeführt.

**[0123]** Bei Ketenen der Formel IV, die bei der Reaktionstemperatur flüssig oder fest sind, erfolgt üblicherweise die Umsetzung bei Umgebungsdruck. Es kann von Fall zu Fall aber auch von Vorteil sein, bei Überdruck zu arbeiten, insbesondere dann, wenn ein leichtflüchtiges Keten der Formel IV eingesetzt wird. In der Regel wird die Umsetzung an Luft durchgeführt. Es ist aber auch möglich unter Inertgas, also beispielsweise unter  $N_2$ , einem Edelgas,  $CO_2$  oder Gemischen hiervon, zu arbeiten.

**[0124]** Bei Ketenen der Formel IV, die bei der Reaktionstemperatur gasförmig sind, kann es von Vorteil sein, die Reaktion unter dem Eigendruck des Reaktionsgemisches bei der gewünschten Reaktionstemperatur durchzuführen oder bei einem Druck der höher ist, als der Eigendruck des Reaktionssystems.

**[0125]** Es kann aber auch von Vorteil sein, die Umsetzung mit einem Keten der Formel IV, das bei der Reaktionstemperatur gasförmig ist, unter Umgebungsdruck durchzuführen und das gasförmige Keten der Formel IV im Überschuss zu verwenden.

**[0126]** In Abhängigkeit von dem gewünschten Substitutionsgrad der Cellulose wird die Menge an eingesetztem Acylierungsmittel – jeweils im Verhältnis zu der eingesetzten Cellulose – die Reaktionszeit und ggf. die Reaktionstemperatur eingestellt.

**[0127]** Wenn es beispielsweise gewünscht ist, die Cellulose, welche im Durchschnitt aus u Anhydroglucoseeinheiten aufgebaut ist, vollständig zu acylieren, so werden 3u Äquivalente Keten der Formel IV benötigt. Vorzugsweise wird hierbei die stöchiometrische Menge an Keten der Formel IV  $(n_{Keten}/n_{Anhydroglucoseeinheiten} = 3)$  oder ein Überschuß eingesetzt, vorzugsweise ein Überschuß von bis zu 1000 mol-% bezogen auf u.

**[0128]** Wenn es gewünscht wird, die Cellulose, welche im Durchschnitt aus u Anhydroglucoseeinheiten aufgebaut ist, partiell zu acylieren, so werden üblicherweise die Menge an eingesetztem Keten der Formel IV angepasst ( $n_{Keten}/n_{Anhydroglucoseeinheiten} < 3$ ). Je kleiner der Quotient  $n_{Keten}/n_{Anhydroglucoseeinheiten}$  ist, desto geringer wird unter sonst gleichen Bedingungen und gleicher Reaktionszeit der durchschnittliche Substitutionsgrad der acylierten Cellulose sein.

**[0129]** Weiterhin ist es möglich die Acylierungsreaktion abzubrechen, wenn der gewünschte Grad an Acylierung erreicht ist, indem die acylierte Cellulose aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird. Dies kann beispielsweise durch Zugabe von einem Überschuss an Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel, in dem die acylierte Cellulose nicht löslich, die ionische Flüssigkeit jedoch leicht löslich ist, wie z.B. einem niedrigen Alkohol, wie Methanol Ethanol, Propanol oder Butanol, oder mit einem Keton, beispielsweise Diethylketon etc., oder Gemischen hiervon, erfolgen. Die Wahl des geeigneten Lösungsmittels wird auch durch den jeweiligen Substitutionsgrad und den Substituenten der Cellulose bestimmt. Vorzugsweise wird ein Überschuss an Wasser oder Methanol verwendet.

**[0130]** Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt üblicherweise indem die acylierte Cellulose, wie oben beschrieben ausgefällt wird und die acylierte Cellulose abfiltriert wird. Aus dem Filtrat kann nach üblichen Methoden die ionische Flüssigkeit wiedergewonnen werden, indem die leichtflüchtigen Komponenten, wie z.B. das Fällmittel, oder überschüssiges Keten der Formel IV etc. abdestilliert werden. Die zurückbleibende ionische Flüssigkeit kann wieder in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform kann überschüssiges Keten auch in der ionischen Flüssigkeit verbleiben und wieder in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

**[0131]** Es ist aber auch möglich das Reaktionsgemisch in Wasser oder in ein anderes geeignetes Lösungsmittel, in dem die acylierte Cellulose nicht löslich, die ionische Flüssigkeit jedoch leicht löslich ist, wie z.B. einem niedrigen Alkohol, wie Methanol Ethanol, Propanol oder Butanol, oder einem Keton, beispielsweise Diethylketon etc. oder Gemischen hiervon, einzuleiten und je nach Ausgestaltungsform beispielsweise Fasern, Folien von acylierter Cellulose zu erhalten. Die Wahl des geeigneten Lösusungsmittels wird auch durch den jeweiligen Substitutionsgrad und den Substituenten der Cellulose bestimmt. Das Filtrat wird wie voranstehend beschrieben aufgearbeitet.

**[0132]** Weiterhin ist es möglich die Acylierungsreaktion abzubrechen, wenn der gewünschte Grad an Acylierung erreicht ist, indem man das Reaktionsgemisch abkühlt und aufarbeitet. Die Aufarbeitung kann nach den voranstehen geschilderten Methoden erfolgen.

**[0133]** Der Abbruch der Acylierungsreaktion kann auch so erfolgen, dass zu einem gegebenen Zeitpunkt noch vorhandenes Keten der Formel IVa oder Diketen der Formel IVb aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation, Strippen oder Extrahieren mit einem Lösemittel, das mit der ionischen Flüssigkeit zwei Phasen bildet, entfernt wird.

**[0134]** In einer weiteren Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung werden zwei oder mehrere Ketene der Formel IV umgesetzt. Hierbei kann ein Gemisch von zwei (oder mehreren) Ketenen der Formel IV in Analogie zu dem voranstehenden Procedere eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich zuerst mit dem ersten Keten der Formel IV die Umsetzung bis zu einem DS = a (< 3) durchzuführen und dann mit einem zweiten Keten die Umsetzung bis zu einem DS = b, wobei  $a < b \le 3$ , durchzuführen.

**[0135]** Bei dieser Ausgestaltungsform werden acylierte Cellulosen erhalten, welche zwei (oder mehrere) unterschiedliche Acylreste (in Abhängigkeit von den eingesetzten Ketenen der Formel IV) tragen.

**[0136]** Für den Fall, dass die ionische Flüssigkeit in Kreislauffahrweise geführt wird, kann die ionische Flüssigkeit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% an Fällmittel(n) wie voranstehend beschrieben, enthalten.

[0137] Das Verfahren kann diskontinuierlich, semikontinuierlich oder kontinuierlich, durchgeführt werden.

**[0138]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch acylierte Cellulosen, welche durch die Umsetzung von Cellulose mit einem Diketen der Formel IVb1 oder der Formel IVb2 in einer ionischen Flüssigkeit der Formeln I oder II erhältlich sind.

[0139] Für den Fall, dass die Acylierung mit einem Diketen der Formel IVb1 durchgeführt wird, werden je nach

Umsetzungsgrad bis zu alle Hydroxygruppen (-O-H) der Cellulose durch die Gruppierung -O-CO- $CR^x$ - $R^y$ -CO- $CHR^xR^y$  ersetzt.

**[0140]** Für den Fall, dass die Acylierung mit einem Diketen der Formel IVb2 durchgeführt wird, werden je nach Umsetzungsgrad bis zu alle Hydroxygruppen (-O-H) der Cellulose durch die Gruppierungen -O-CO-CR<sup>x</sup>-R<sup>y</sup>-CO-CHR<sup>x</sup>R<sup>y'</sup> und -O-CO-CR<sup>x</sup>R<sup>y'</sup>-CO-CHR<sup>x</sup>R<sup>y'</sup> ersetzt.

**[0141]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Acylierung von Cellulose mit einem Diketen der Formel IVb1 oder IVb erhältlichen acylierten Cellulosen eignen sich zur Herstellung von Folien und Fasern oder von Werkstoffen.

[0142] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung.

#### Vorbemerkung:

[0143] Avicel PH 101 (mikrokristalline Cellulose) wurden über Nacht bei 105°C und 0,05 mbar getrocknet.

[0144] Die ionische Flüssigkeite wurde über Nacht bei 120°C und 0,05 mbar unter Rühren getrocknet.

[0145] Alle Beispiele wurden in einer Atmosphäre von wasserfreiem Argon durchgeführt.

**[0146]** Der durchschnittlicher Substitutionsgrad DS der acylierten Cellulose wurde mittels NMR-spektroskopischen Methoden bestimmt.

#### Abkürzungen:

BMIM CI 1-Butyl-3-methylimidazolium Chlorid EMIM Ac 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat

AGU Anhydroglucoseeinheit

[0147] DS durchschnittlicher Substitutionsgrad

#### Beispiel 1: Umsetzung von Cellulose mit Keten (CH<sub>2</sub>=C=O)

**[0148]** In 440 g EMIM Ac wurden durch 3 stündiges Rühren bei 100°C 23,4 g Avicel PH 101 gelöst. Die so erhaltene klare Lösung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur in ein 1-Liter Reaktionsgefäß mit thermostatisiertem Mantel, Gaseinleitungsrohr und Scheibenrührer transferiert und auf 90°C erhitzt. Unter Rühren wurde bei einer Innentemperatur von 80 bis 90°C ein Strom von 6,6 g/h Keten (verdünnt mit Stickstoff: 30% Keten, 70% Stickstoff) in die Lösung eingeleitet. Das Abgas enthielt nur geringe Spuren von Keten. Nach den in Tabelle 1 angegebenen Reaktionszeiten wurden jeweils ca. 20 g Probe entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden jeweils in die zehnfache Menge Methanol eingetragen, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Tabelle 1:

Probe Nr	Reaktionszeit	n <sub>(AGU)</sub> : n <sub>(Keten)</sub>	DS des Produkts
1a	1 h	1 mol : 1,1 mol	1,2
1b	2 h	1 mol : 2,2 mol	2,1
1c	3 h	1 mol : 3,3 mol	3,0

Beispiel 2: Umsetzung von Cellulose mit Diketen (H<sub>2</sub>C=C=O)<sub>2</sub>

**[0149]** 11 ml BMIM CI wurden auf 110°C erwärmt und unter Rühren 1,151 g Avicel PH 101 zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 110°C erhielt man eine klare Lösung, zu der innerhalb von 30 Minuten 0,717 g Diketen (H<sub>2</sub>C=C=O)<sub>2</sub> zugetropft wurden. Nach weiteren 40 Minuten Rühren bei 110°C wurde das Reaktionsgemisch zu 200 ml Methanol gegeben, der sich bildende Niederschlag abgesaugt, dreimal mit jeweils 20 ml Methanol gewaschen und bei 60°C und 0,05 mbar 16 Stunden getrocknet. Man erhielt 1,320 g (87% der Theorie) eines beigen Feststoffes, welcher einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von 0,6 aufweist.

Beispiel 3: Umsetzung von Cellulose mit Diketen (H<sub>2</sub>C=C=O)<sub>2</sub>

**[0150]** 11 ml BMIM CI wurden auf 110°C erwärmt und unter Rühren 1,024 g Avicel PH 101 zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 110°C erhielt man eine klare Lösung, zu der innerhalb von 30 Minuten 2,346 g Diketen (H<sub>2</sub>C=C=O)<sub>2</sub> zugetropft wurden. Nach weiteren 40 Minuten Rühren bei 110°C wurde das Reaktionsgemisch zu 200 ml Methanol gegeben, der sich bildende Niederschlag abgesaugt, dreimal mit jeweils 20 ml Methanol gewaschen und bei 60°C und 0,05 mbar 16 Stunden getrocknet. Man erhielt 1,784 g (79% der Theorie) eines beiger Feststoff, welcher einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von 2,3 aufweist.

Beispiel 4: Umsetzung von Cellulose mit verschiedenen Diketen (R\*HC=C=O)<sub>2</sub> im Überschuß; Einfluß der Reaktionszeit

**[0151]** 11 ml BMIM CI wurden auf 110°C erwärmt und unter Rühren 1,151 g Avicel PH 101 zugegeben. Nach 2 h Rühren bei 110°C erhielt man eine klare Lösung, zu der innerhalb von 30 min. bei 100°C die in Tabelle 2 angegebene Menge Diketen gegeben wurde. Es wurde für die jeweils angegebene Zeit bei 100°C gerührt, danach das Reaktionsgemisch zu 200 ml Methanol gegeben, der sich bildende Niederschlag abgesaugt, dreimal mit jeweils 20 ml Methanol gewaschen und bei 60°C und 0,05 mbar 16 Stunden getrocknet.

Versuch	Diketen	Reaktionszeit	$n_{(AGU)}$ : $n_{(AKD)}$	DS dês Produkts
4.1a	(CH <sub>2</sub> =C=O) <sub>2</sub>	1 h	1:4,4	1,4
4.1b	(CH <sub>2</sub> =C=O) <sub>2</sub>	16h	1:3,9	2,5
4.2a	(CH <sub>3</sub> -CH=C=O) <sub>2</sub>	3h	1:4,9	1,1
4.2b	(CH <sub>3</sub> -CH=C=O) <sub>2</sub>	16h	1:3,7	2,4
4.3a	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=C=O) <sub>2</sub>	1h	1:3,7	0,2
4.3b	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=C=O) <sub>2</sub>	16h	1:3,4	2,2

Tabelle 2: Bedingungen und Ergebnisse zu Beispiel 4

Beispiel 5: Umsetzung von Cellulose mit  $C_{14}/C_{16}$ -Alkylketendimer (gemischtes Diketen der Formel IVb2 mit  $R^x = C_{14}H_{29}$ ,  $R^x = C_{16}H_{33}$ ,  $R^y$  und  $R^y = H$ )

**[0152]** 11 ml BMIM CI wurden auf 100°C erwärmt und unter Rühren 1,026 g Avicel PH 101 zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 100°C erhielt man eine klare Lösung, zu der 0,04 g Natriumacetat und 5,0 g  $\rm C_{14}/\rm C_{16}$ -Alkylketendimer gegeben wurden. Nach 16 Stunden Rühren bei 100°C wurde das Reaktionsgemisch zu 200 ml Methanol gegeben, der sich bildende Niederschlag abgesaugt, dreimal mit jeweils 20 ml Methanol und anschießend dreimal mit 20 ml Chloroform gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag wurde bei 60°C und 0,05 mbar 16 Stunden getrocknet.

**[0153]** Man erhielt 1,084 g (81% der Theorie) eines beigen Feststoffes, welcher einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von 0,1 aufweist, in Chloroform unlöslich und in DMSO löslich ist.

#### Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Acylierung von Poly-, Oligo- oder Disacchariden, oder Derivaten hiervon, **dadurch ge-kennzeichnet**, dass man ein Poly-, Oligo- oder Disaccharid, oder das entsprechende Derivat, in mindestens einer ionischen Flüssigkeit löst und mit einem Keten umsetzt.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Poly-, Oligo- oder Disaccharid, oder einem Derivat hiervon, ein Polysaccharid, oder ein Derivat hiervon, einsetzt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polysaccharid, oder einem Derivat hiervon, Cellulose, oder ein Cellulosederivat, einsetzt.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polysaccharid, oder einem Derivat hiervon, Cellulose einsetzt.
  - 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit, oder

Gemische hiervon, ausgewählt sind unter den Verbindungen der Formeln I,

 $[A]_{n}^{+}[Y]^{n-}$  (I),

wobei

n für 1, 2, 3 oder 4;

[A]<sup>+</sup> für ein quartäres Ammonium-Kation, ein Oxonium-Kation, ein Sulfonium-Kation oder ein Phosphonium-Kation; und

[Y]<sup>n-</sup> für ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Anion;

stehen;

oder

den Verbindungen der Formel II

 $[A^1]^+[A^2]^+[Y]^{n-}$  (IIa),

wobei n = 2;

 $[A^{1}]^{+}[A^{2}]^{+}[A^{3}]^{+}[Y]^{n-}$  (IIb),

wobei n = 3; oder

 $[A^{1}]^{+}[A^{2}]^{+}[A^{3}]^{+}[A^{4}]^{+}[Y]^{n-}$  (IIc),

wobei n = 4 und wobei

 $[A^1]^+$ ,  $[A^2]^+$ ,  $[A^3]^+$  und  $[A^4]^+$  unabhängig voneinander aus den für  $[A]^+$  genannten Gruppen ausgewählt sind; und  $[Y]^{n-}$  die oben genannte Bedeutung besitzen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass [A]<sup>+</sup> für ein Kation ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (IIIa) bis (IIIy)

sowie Oligomere, die diese Struktur enthalten, steht, wobei

- der Rest R für Wasserstoff, einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen: und
- die Reste R¹ bis R9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Sulfo-Gruppe oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Reste R¹ bis R9, welche in den oben genannten Formeln (III) an ein Kohlenstoffatom (und nicht an ein Heteroatom) gebunden sind, zusätzlich auch für Halogen oder eine funktionelle Gruppe stehen können; oder

zwei benachbarte Reste aus der Reihe R¹ bis R9 zusammen auch für einen zweibindigen, Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, stehen können.

- 7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass [Y]<sup>n-</sup> für ein Anion ausgewählt aus
- der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen der Formel:

F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>

• der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate der allgemeinen Formel:

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaSO<sub>3</sub><sup>-</sup>

• der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formel

 $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^{-}$ ,  $R^aPO_4^{2-}$ ,  $HR^aPO_4^{-}$ ,  $R^aR^bPO_4^{-}$ 

• der Gruppe der Phosphonate und Phosphinate der allgemeinen Formel:

RaHPO3-, RaKbbO2-, RakbbO3-

• der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formel:

PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sup>a</sup>PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, R<sup>a</sup>HPO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>

• der Gruppe der Phosphonite und Phosphinite der allgemeinen Formel:

RaRbPO, RaHPO, RaHPO, RaHPO

• der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel:

RaCOO-

• der Gruppe der Borate der allgemeinen Formel:

BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaRbBO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaHBO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RaBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, B(ORa)(ORb)(ORc)(ORd)<sup>-</sup>, B(HSO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, B(RaSO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>

• der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formel:

R<sub>a</sub>BO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>BO<sup>-</sup>

• der Gruppe der Silikate und Kieselsäuresäureester der allgemeinen Formel:

 $SiO_4^{4-}$ ,  $HSiO_4^{3-}$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$ ,  $H_3SiO_4^{-}$ ,  $R^aSiO_4^{3-}$ ,  $R^aR^bSiO_4^{2-}$ ,  $R^aR^bR^cSiO_4^{-}$ ,  $HR^aSiO_4^{2-}$ ,  $H_2R^aSiO_4^{-}$ ,  $HR^aR^bSiO_4^{-}$ 

• der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formel:

 $R^aSiO_3^{3-}$ ,  $R^aR^bSiO_2^{2-}$ ,  $R^aR^bR^cSiO^-$ ,  $R^aR^bR^cSiO_3^-$ ,  $R^aR^bR^cSiO_2^-$ ,  $R^aR^bSiO_3^{2-}$ 

• der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide und Sulfonylimide der allgemeinen Formel:

• der Gruppe der Methide der allgemeinen Formel:

$$SO_2$$
-Ra  $|$  \_C  $C$   $SO_2$ -Ro  $C$ 

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

- 8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass [A]<sup>+</sup> für ein Kation ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen IIIa, IIIe, IIIf; IIIg, IIIg', IIIh, IIIi, IIIj', IIIk', IIIk', IIII, IIIm', IIIm', IIIn oder IIIn' steht.
- 9. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass [A]<sup>+</sup> für ein Kation ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen IIIa, IIIe oder IIIf steht.
- 10. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $[Y]^{n-}$  für ein Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen, der Gruppe der Carbonsäuren, der Gruppe enthaltend  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $R^aOSO_3^{-}$  und  $R^aSO_3^{-}$ , sowie der Gruppe enthaltend  $PO_4^{3-}$  und  $PO_4^{3-}$  und  $PO_4^{3-}$  steht.
- 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Keten ein Keten der Formel IVa oder ein Diketen der Formel IVb1 oder ein gemischtes Diketen der Formel IVb2 umsetzt,

$$\begin{bmatrix} R^{x} \\ R^{y} \end{bmatrix} = 0 \qquad \begin{bmatrix} R^$$

wobei die Reste folgende Bedeutung haben:

 $R^x$ ,  $R^y$ ,  $R^y$ ,  $R^y$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocyclyl, wobei die sieben letztgenannten Reste ggf. substituiert sein können; oder

 $R^x$  und  $R^y$  bzw.  $R^{x'}$  und  $R^{y'}$  bilden gemeinsam eine ggf. substituierte  $-X_0-(CH_2)_p-$ ,  $-(CH_2)_q-X-(CH_2)_r-$  oder eine -CH=CH-CH=CH--Kette, wobei

 $X O, S, S(=O), S(=O)_2 \text{ oder } NR^z;$ 

R<sup>z</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

o 0 oder 1;

p 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8;

q, r 1,2, 3, 4, 5 oder 6;

bedeuten.

- 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei als Keten ein Keten der Formel IVa umgesetzt wird.
- 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei als Keten ein Diketen der Formel IVb1 umgesetzt wird.
- 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei als Keten ein gemischtes Diketen der Formel IVb2 umgesetzt wird.
- 15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration an Poly-, Oligo- oder Disaccharid, oder eines Derivats hiervon, in ionischer Flüssigkeit in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung liegt.
- 16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur vom Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit bis 200°C durchgeführt wird.
- 17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die Acylierung des Polysaccharids durch Zugabe von einem Lösungsmittel, in dem das acylierte Polysaccharids nicht löslich sind, quencht.
  - 18. Acylierte Cellulose erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 oder 14.
  - Verwendung der acylierten Glucose gemäß Anspruch 18 als Folie, Faser oder Werkstoff.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen