



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 347**

51 Int. Cl.:
C07D 233/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701193 .4**

96 Fecha de presentación : **26.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1711472**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2006**

54 Título: **Método de preparación de líquidos iónicos.**

30 Prioridad: **26.01.2004 DE 10 2004 003 958**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.09.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Maase, Matthias;**
Massonne, Klemens y
Szarvas, Laszlo

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 347 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de líquidos iónicos

La presente invención se refiere a un método para la preparación de líquidos iónicos.

5 Según la definición de Wasserscheid y Keim en: *Angewandte Chemie* 2000, 112, 3926-3945, líquidos iónicos son sales que se funden a temperaturas relativamente bajas y que tienen carácter iónico, no molecular. A relativamente bajas temperaturas ya son líquidas y en tal caso son relativamente poco viscosas. Poseen muy buenas solubilidades para una gran cantidad de sustancias orgánicas, inorgánicas y poliméricas. Además, regularmente no son combustibles, no son corrosivas y no tienen una presión de vapor mensurable.

10 Líquidos iónicos son compuestos que se forman de iones positivos y negativos aunque en conjunto son neutrales en carga. Tanto los iones positivos como los iones negativos son monovalentes de manera preponderante aunque también son posibles aniones y/o cationes multivalentes, tales como, por ejemplo, con uno hasta cinco, preferiblemente con uno hasta cuatro, particularmente preferible con uno a tres y principalmente con uno hasta dos cargas eléctricas por ión. Las cargas pueden encontrarse en zonas distintas, localizadas o deslocalizadas, dentro de una molécula, es decir como en las betaínas, o también pueden distribuirse como un anión y un catión por separado.

15 Se prefieren aquellos líquidos iónicos cuyos compuestos se estructuran por lo menos de un catión y al menos un anión.

20 Campos conocidos de empleo para líquidos iónicos son, por ejemplo, como solventes para reacciones químicas, descritos por ejemplo en Peter Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit* (La química en nuestro tiempo), 37 (2003) No. 1, páginas 52-63, como auxiliares para la separación de ácidos a partir de mezclas químicas de reacción, descritas por ejemplo en DE 102 02 838, como auxiliares para la rectificación para extracción con el objeto de separar mezclas de sustancias que bullen a temperaturas cercanas o mezclas azeotrópicas, descritas por ejemplo en WO 02/074718, o como transportadores de calor en plantas térmicas solares, descritas por ejemplo en *Proceeding of Solar Forum*, 21. a 25. De abril 2001, Washington D.C. El uso de líquidos iónicos como agentes de extracción para separar sustancias se menciona además en J. G. Huddleston et al., *Chem. Commun.* 1998, páginas 1765-1766.

25 Al emplear líquidos iónicos su pureza es de gran importancia. Las impurezas en los líquidos iónicos pueden afectar negativamente el proceso de las reacciones químicas. De esta manera, P. Teisen et al. en *Electrochemical Society Proceedings*, Vol. 99-41, páginas 161-168 hacen referencia a problemas al usar líquidos iónicos con contenido de cloro en la hidrogenación en fase líquida y en la reacción de Suzuki catalizada con metales de transición, que se atribuyen a impurezas. Por lo tanto, durante la preparación de líquidos iónicos se establecen altos requerimientos a la pureza del líquido deseado.

35 La síntesis de líquidos iónicos binarios del tipo $[A]^+[Y]^-$ puede efectuarse a manera de ejemplo mediante un proceso de dos etapas (J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13, 1992, página 965). En tal caso, mediante reacción de un reactivo de alquilación LX y de una amina $NR^1R^2R^3$ o de un fosfano $PR^1R^2R^3$ en una reacción de cuaternización se forma primero la sal orgánica de amonio $[NR^1R^2R^3R]^+X^-$ o la sal orgánica de fosfonio $[PR^1R^2R^3R]^+X^-$. X^- es en general un ión de haluro. La sal orgánica de haluro se aísla y en una segunda etapa de reacción a continuación, en una reacción de intercambio con una sal de metal alcalino o alcalino térreo del tipo $M^+[Y]^-$. Esto sucede en un solvente en el que el producto secundario formado M^+X^- es poco soluble; por el contrario, el líquido iónico a sintetizar $[A]^+[Y]^-$ es bien soluble.

40 En este procedimiento de reacción es desventajoso que solo se logra un intercambio cuantitativo de la sal de haluro $[NR^1R^2R^3R]^+X^-$ o $[PR^1R^2R^3R]^+X^-$ para producir líquido iónico deseado $[NR^1R^2R^3R]^+[Y]^-$ o $[PR^1R^2R^3R]^+[Y]^-$, cuando en las condiciones de intercambio el sistema de reacción es completamente anhidro. Estos iones haluro pueden actuar como venenos de catalizador al usar el líquido iónico en reacciones catalizadas con metal de transición, por ejemplo. Además, este método tiene la ventaja de que la sal haluro preparada primero es fuertemente higroscópica.

45 EP 1 182 197 describe un proceso para la preparación de líquidos iónicos de la fórmula general $[A]^{n+}[Y]^{n-}$, en el que se aplica el método descrito previamente y se prescinde de un aislamiento de los productos intermedios.

EP 1 182 196 describe un proceso para preparar líquidos iónicos de la fórmula general $[A]^{n+}[Y]^{n-}$ mediante alquilación de las aminas, fosfinas, imidazoles, pirazoles, triazoles o piridinas, que sirven de fundamento, con un disulfato de la fórmula general $R^1-SO_4-R^2$ y el intercambio subsiguiente del ión sulfato $R^1-SO_4^-$ o $R^2-SO_4^-$ por el anión $[Y]^-$ o $[Y]^{2-}$.

50 En "Ionic Liquids in Synthesis" de Peter Wasserscheid y Tom Welton, 2003, Wiley-VCH, 2003, capítulo 2, páginas 7 a 17, se describen otras rutas de síntesis para líquidos iónicos. En este caso se trata esencialmente de precipitación de líquidos iónicos halogenuros con sales de plata, lo cual, sin embargo, es desventajoso por razones económicas. La preparación de líquidos iónicos mediante intercambio iónico en una resina es costosa y es realizable solo de

manera lujosa. Adicionalmente, el uso de resinas de intercambio iónico requiere su regeneración. El también conocido intercambio de líquidos iónicos de haluros para su modificación lavando con agua se restringe al fin y al cabo a líquidos iónicos inmiscibles con agua, hidrófugos, que son más bien la excepción.

5 WO 2005/019183 divulga un proceso para preparar sales de imidazolio, 1,3-sustituidas, mediante reacción de sales de imidazolio, 1,3-sustituidas, con una base fuerte a una temperatura en el rango de 20 a 250 °C destilando el imidazol-2-ilideno 1,3 sustituido que se forma. A continuación este se pone en contacto en estado gaseoso con un ácido protónico.

10 WO 01/77081 divulga un proceso para preparar imidazolio-carbenos, el cual comprende calentar un Imidazolio-haluro con una base fuerte a presión reducida y aislando mediante destilación el imidazol-2-ilideno que se genera. Este se transfiere luego a la sal correspondiente con un ácido fuerte.

EP 0 291 074 A divulga un proceso para preparar sales cuaternarias de alta pureza mediante reacción de una amina terciaria o fosfina con un diéster de ácido carboxílico con el fin de obtener el carbonato cuaternario correspondiente y otra reacción con un ácido para provocar una decarboxilación.

15 De manera correspondiente, el problema de la presente invención es poner a disposición un proceso aplicable en general para modificar o preparar líquidos iónicos el cual no presenta las desventajas discutidas y conduce a productos que se obtienen con alta pureza y rendimiento como producto inmediato del proceso.

La solución del presente problema se basa en un proceso para modificar líquidos iónicos que como catión contiene un catión de fosfonio y/o amonio que se selecciona del siguiente grupo descrito, precisamente de

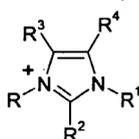
- cationes cuaternarios de amonio de la fórmula general

20 $[NR^1R^2R^3R]^+$,

- cationes de fosfonio de la fórmula general

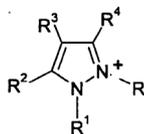


- cationes de imidazolio de la fórmula general



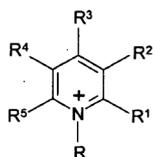
25 así como todos los cationes de imidazolinio e imidazolidinio isoméricos análogos a esta fórmula,

- cationes de H-pirazolio de la fórmula general



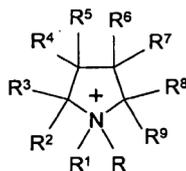
así como cationes de 3H-pirazolio, cationes de 4H-pirazolio, cationes de 1-pirazolinio, cationes de 2-pirazolinio y cationes de 3-pirazolinio,

30 - cationes de piridinio de la fórmula general



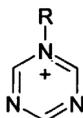
así como cationes de pirdazinio, pirimidinio y pirazinio,

- cationes de pirrolidinio de la fórmula general



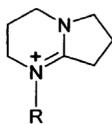
- 5 - cationes heterocíclicos de cinco a por lo menos seis miembros que tienen al menos un átomo de fósforo o de nitrógeno así como opcionalmente un átomo de oxígeno o de azufre, por ejemplo cationes de tiazolio, oxazolio, 1,2,4-triazolio- o 1,2,3-triazolio, preferentemente aquellos compuestos que contienen al menos un heterociclo de cinco a seis miembros, el cual tiene uno, dos o tres átomos de nitrógeno y un átomo de azufre o de oxígeno, particularmente preferidos aquellos compuestos con uno o dos átomos de nitrógeno,

- 10 - cationes de triazol de la fórmula general

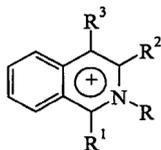


en cuyo caso el núcleo de triazol puede estar sustituido con al menos un grupo que se selecciona del grupo consistente en grupos alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆, amino-alquilo de C₁-C₆, arilo de C₅-C₁₂ o alquil(de C₁-C₆)-arilo de C₅-C₁₂,

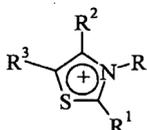
- 15 - el catión 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio así como el catión 1,8-diazabicyclo-[4.3.0]non-5-enio



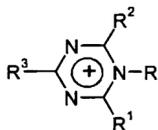
- cationes de quinolinio de la fórmula general



- cationes de tiazolio de la fórmula general



- cationes de triazinio de la fórmula general



5 así como oligómeros y polímeros que contienen estos cationes, en cuyo caso los residuos R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente uno de otro significan respectivamente hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₂, cicloalquilo de C₅-C₁₂, alquilo de C₂-C₈ opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino opcionalmente sustituidos o un heterociclo de cinco a seis miembros que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre o dos de ellos forman conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático, opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino, sustituidos o sin sustituir, en cuyo caso los residuos nombrados pueden estar sustituidos respectivamente por grupos
10 funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y un anión que se selecciona del grupo que se compone de haluros, arilsulfonatos, alquilsulfonatos, sulfato, hidrosulfato, alquilsulfatos, hidrocarbonato, carbonato, triflatos y carboxilatos. El proceso de la invención se caracteriza porque estos líquidos iónicos reaccionan en un primer paso de proceso con un alcóxido o hidróxido de bario a 10 hasta 90 °C, en cuyo
15 caso resultan líquidos iónicos fuertemente básicos, y los líquidos iónicos fuertemente básicos se neutralizan en un segundo paso de proceso con un ácido.

En el contexto de la presente invención por el concepto "modificación de líquidos iónicos" se entiende en general un intercambio (sustitución) del anión del líquido iónico.

El líquido iónico a modificar, usado en el proceso de la invención, es preferentemente accesible de una manera fácil. Los líquidos iónicos adecuados tienen por consiguiente la fórmula general (I)



en cuyo caso

n es = 1, 2, 3 o 4 y el catión [Q⁺] es un catión fosfonio y/o amonio, el cual se selecciona del grupo representado a continuación, más precisamente de

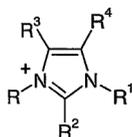
- cationes cuaternarios de amonio de la fórmula general



- cationes fosfonio de la fórmula general

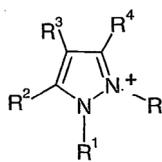


- cationes imidazolio de la fórmula general



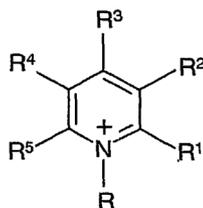
30 así como todos los cationes de imidazolinio y cationes de imidazolidinio isoméricos análogos a esta fórmula,

- cationes H-pirazolio de la fórmula general



así como cationes 3H-pirazolio, cationes 4H-pirazolio, cationes 1-pirazolinio, cationes 2-pirazolinio y cationes 3-pirazolinio,

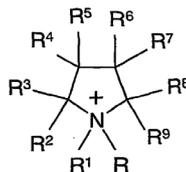
- cationes piridinio de la fórmula general



5

así como cationes piridazinio, pirimidinio y pirazinio,

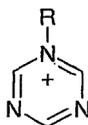
- cationes pirrolidinio de la fórmula general



10

- cationes heterocíclicos de cinco hasta seis miembros, los cuales tienen al menos un átomo de fósforo o de nitrógeno así como opcionalmente un átomo de oxígeno o de azufre, por ejemplo cationes tiazolio, oxazolio, 1,2,4-triazolio o 1,2,3-triazolio, preferentemente aquellos compuestos que contienen al menos un heterociclo de cinco a seis miembros, el cual tiene uno, dos o tres átomos de nitrógeno y un átomo de azufre o de oxígeno, particularmente preferible aquellos compuestos con uno o dos átomos de nitrógeno,

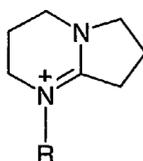
- cationes de triazol de la fórmula general



15

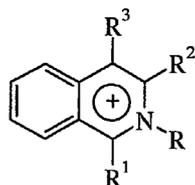
en cuyo caso el núcleo de triazol puede estar sustituido con al menos un grupo que se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo de C₁-C₆, alcoxí de C₁-C₆, amino-alquilo de C₁-C₆, arilo de C₅-C₁₂ o alquilo de C₁-C₆-arilo de C₅-C₁₂,

- el catión 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio así como el catión 1,8-diazabicyclo-[4.3.0]non-5-enio

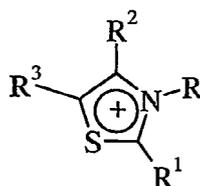


20

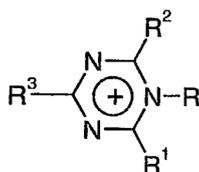
- cationes quinolinio de la fórmula general



- cationes tiazolio de la fórmula general



5 - cationes triazinio de la fórmula general



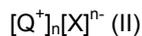
10 así como oligómeros y polímeros que contienen estos cationes, en cuyo caso los residuos R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente uno de otro significan respectivamente hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₂, cicloalquilo de C₅-C₁₂, un heterociclo que tiene uno o varios átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, o dos de ellos forman un anillo insaturado, saturado o aromático e interrumpido opcionalmente por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o sin sustituir, en cuyo caso los residuos nombrados pueden estar sustituidos respectivamente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

15 El líquido iónico a modificar, usado como reactante en el proceso de la invención, contiene como catión preferentemente un catión heterocíclico, particularmente preferible un catión imidazolio, un catión piridinio o un catión fosfonio, principalmente un catión imidazolio, especialmente un catión imidazolio 1,3-sustituido, por ejemplo 1,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-propilimidazolio, 1-isopropil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-pentilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-heptil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-decil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-benzilimidazolio, 1-metil-3-(3-fenilpropil)imidazolio, 1-(2-etil)hexil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-nonilimidazolio, 1-metil-3-decilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio o 1-butil-2,3-dimetilimidazolio.

Los líquidos iónicos usados en el proceso de la invención contienen un anión [Z]ⁿ⁻, en cuyo caso este representa el anión desprotonizado, parcial o totalmente, de un ácido protónico, inorgánico u orgánico H_nA, en cuyo caso n es un número entero, positivo y refleja el estado de carga del anión.

25 El anión [Z]ⁿ⁻ del líquido iónico a modificar, usado en el proceso de la invención, se selecciona del grupo que consiste en haluros, arilsulfonatos, alquilsulfonatos, sulfato, hidrosulfato, alquilsulfatos, hidrocarbonato, carbonato, alquilcarbonatos, triflato y carboxilatos. Aquí se prefieren aniones [Z]ⁿ⁻, que forman sales difícilmente solubles con los cationes usados de los alcóxidos o hidróxidos.

30 En el primer paso de proceso del proceso de la invención se hace reaccionar el líquido iónico a modificar, previamente descrito, con un alcóxido o hidróxido de bario. De esta manera se forma un líquido iónico fuertemente básico de la fórmula general (II)



con



5 El valor pK_s del ácido correspondiente del anión del líquido iónico fuertemente básico es preferentemente mayor a 1,9, particularmente preferible mayor a 3, principalmente mayor a 4, especialmente mayor a 7.

Los cationes de los alcóxidos usados se seleccionan preferentemente de tal manera que la sal formada en el primer paso de proceso a partir del catión y del anión $[Z]^{n-}$ es difícilmente soluble en el solvente usado y se precipita. Cationes adecuados son, por ejemplo, cationes de metal alcalino, alcalino térreo y amonio, particularmente preferible Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} y Mg^{2+} , principalmente Li^+ , Na^+ , K^+ y Ba^{2+} , especialmente K^+ , Na^+ y Ba^{2+} .

10 Si en el primer paso de proceso del proceso de la invención se usa un alcóxido, entonces este alcóxido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en alcóxidos RO^- donde R = alquilo de C_1-C_{18} , arilo de C_6-C_{12} y cicloalquilo de C_5-C_{12} . Particularmente se prefiere el alcóxido del grupo que consiste en ter.-butanol, n-butóxido, iso-propóxido, n-propóxido, iso-butóxido, etanóxido, metanóxido, n-pentóxido, iso-pentóxido, 2-etilhexóxido, 2-propilheptóxido, nonóxido, octóxido, decóxido e isómeros de los alcóxidos mencionados previamente.

15 Principalmente se selecciona el alcóxido del grupo que consisten en ter.-butóxido, iso-propóxido, etóxido y metóxido. Especialmente, el alcóxido es ter.-butóxido o metóxido.

Si el líquido iónico a modificar usado en el proceso de la invención se hace reaccionar con un alcóxido, esta reacción tiene lugar preferentemente en un solvente de alcohol. Son adecuados, por ejemplo, ter.-butanol, iso-butanol, iso-propanol, etanol, metanol, n-butanol, n-propanol, n-pentanol, iso-pentanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, nonanol, octanol, mezclas isoméricas y mezclas de los alcoholes mencionados previamente. Particularmente se prefieren ter.-butanol, iso-propanol, etanol y metanol. Principalmente se prefieren ter.-butanol y metanol.

20

Pero la reacción también puede realizarse en solventes convencionales como, por ejemplo, éteres como metil-ter.-butiléter, tetrahidrofurano, dioxano o dimetoxietano; acetona, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, cloroformo, metilencloruro, dietilacetamida, dietilcetona, metiletilcetona, dimetilurea o aminas, tales como trietilamina, piridina o pirrolidina.

25

La reacción también puede realizarse en mezclas de los alcoholes mencionados previamente y los solventes convencionales, siempre que estos sean miscibles entre sí. Opcionalmente, la reacción también puede realizarse en el primer paso de proceso directamente en el alcóxido o hidróxido, siempre que éste sea líquido.

30 En una forma preferida de realización de la presente invención, la reacción tiene lugar en presencia de un ácido en calidad de solvente, que se usa en el segundo paso de método para introducir el anión deseado al líquido iónico. En esta forma de realización preferentemente se suprime la adición del ácido en el segundo paso de proceso.

Si el líquido iónico a modificar, usado en el proceso de la invención se hace reaccionar con hidróxido de bario, entonces esta reacción tiene lugar preferentemente en agua en calidad de solvente. No obstante, también pueden usarse los solventes convencionales discutidos previamente, opcionalmente en mezcla con agua.

35 El uso de hidróxido de bario se prefiere particularmente cuando en calidad de producto reactante se usan líquidos iónicos que tienen un anión sulfato o anión hidrosulfato, ya que forma el $BaSO_4$ que se disuelve difícilmente. Como hidróxido de bario se usa preferentemente $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$. La reacción del líquido iónico usado, a modificar, con el alcóxido o el hidróxido de bario se efectúa a temperaturas de 10 a 90 °C, principalmente 30 a 85 °C. La duración de reacción es en este caso preferentemente de 1 a 16 h, particularmente preferible 30 min a 3 h, principalmente 10

40 min a 2 h. puesto que el hidróxido de bario en la mayoría de los solventes usados es soluble sólo de manera moderada, puede preferirse que la reacción de la invención se realice empleando hidróxido de bario en presencia del ácido correspondiente del anión $[A]^{n-}$, el cual debe introducirse al líquido iónico. Particularmente se prefiere aquí usar 1 equivalente del ácido correspondiente, de modo que primero se forma una sal de bario mixta, mejor soluble, el cual reacciona con el líquido iónico a modificar.

45 Al emplear hidróxido de bario o sales mixtas de bario, el líquido iónico puede hacerse reaccionar adicionándose a una solución del hidróxido de bario o de la sal mixta de bario. De manera alternativa también es posible cargar el hidróxido de bario o la sal mixta de bario y se adiciona el líquido iónico a modificar, opcionalmente disuelto en agua y/o en un solvente convencional descrito previamente.

50 En el paso de proceso se forma opcionalmente un precipitado de difícil disolución mediante reacción del líquido iónico usado, a modificar, con el alcóxido o con el hidróxido de bario; precipitado, por ejemplo, de haluros de metal

alcalino o metal alcalino térreo al usar alcoholos correspondientes y líquidos iónicos que contienen iones haluro, o de sulfato de bario al usar hidróxido de bario y líquidos iónicos que contienen iones sulfato o iones hidrosulfato. Por consiguiente, después del primer paso de proceso el sólido precipitado se separa opcionalmente.

5 El líquido iónico $[Q^+]_n[X^-]^{n-}$ obtenido en el primer paso de proceso puede aislarse opcionalmente antes del segundo paso de proceso.

En el segundo paso de proceso del proceso de la invención el líquido iónico fuertemente básico obtenido se neutraliza con un ácido $[H^+]_n[A]^{n-}$. Los ácidos adecuados para esto tienen un valor pK_s más pequeño que los ácidos correspondientes del anión $[X]^{n-}$.

10 Como ácidos se consideran para esto ácidos de Brønsted y Lewis. Cuales ácidos se designan como ácidos de Brønsted o de Lewis, se describen en Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie (Libro de texto de la química inorgánica), 91.-100. Edición, Walter de Gruyter, Berlín, Nueva York 1985, página 235 y página 239. Los ácidos de Lewis en el contexto de la presente invención también incluyen los ácidos de Lewis que se usan como catalizadores de Friedel-Crafts, los cuales se describen en George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 191 a 197, 201 y 284-90 (1963). Como ejemplos pueden nombrarse tricloruro de aluminio ($AlCl_3$), cloruro de hierro (III) ($FeCl_3$), tribromuro de aluminio ($AlBr_3$) y cloruro de cinc ($ZnCl_2$).

De manera general, los ácidos de Lewis a usarse de acuerdo con la invención contienen formas catiónicas de los metales de los grupos Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb y VIII del sistema periódico de los elementos así como de las tierras raras tales como, por ejemplo, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio o lutecio.

20 Pueden nombrarse particularmente cinc, cadmio, berilio, boro, aluminio, galio, indio, talio, titanio, circonio, hafnio, erbio, germanio, estaño, vanadio, niobio, escandio, itrio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, renio, paladio, torio, hierro, cobre y cobalto. Se prefieren boro, cinc, cadmio, titanio, estaño, hierro, cobalto.

25 Como contra-iones del ácido Lewis se consideran F^- , Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , OCN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} , S_2^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, ditiocarbamato, salicilato, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O^4)^{2-}$, en cuyo caso n representa 1 a 20, metanosulfonato ($CH_3SO_3^-$), trifluorometansulfonato ($CF_3SO_3^-$), toluenosulfonato ($CH_3C_6H_4SO_3^-$), benenosulfonato ($C_6H_5SO_3^-$), hidróxido (OH^-), aniones de ácidos aromáticos como ácido benzoico, ácido ftálico y similares y compuestos de 1,3-dicarbonilo.

30 Además, pueden nombrarse carboxilatos; principalmente han de nombrarse formiato, acetato, trifluoracetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato, estearato así como oxalato, acetilacetato, tartrato, acrilato y metacrilato, preferible formiato, acetato, propionato, oxalato, acetilacetato, acrilato y metacrilato.

35 Además, como ácidos de Lewis se consideran compuestos que contienen boro de la fórmula general $BR'_n(OR'')_m$ donde $n = 0, 1, 2, 3$ y $m = 3-n$, donde R' y R'' , cada uno independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{18} , arilo de C_6 - C_{12} , cicloalquilo de C_5 - C_{12} , alquilo de C_2 - C_8 opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino, sustituidos o sin sustituir, o un heterociclo de cinco a seis miembros que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre o dos de ellos forman conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático y opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o átomos de azufre y/o átomos de azufre y/o uno o varios grupos imino, sustituidos o sin sustituir, en cuyo caso los residuos nombrados puede estar sustituidos respectivamente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos. Los residuos R' también pueden enlazarse unos con otro.

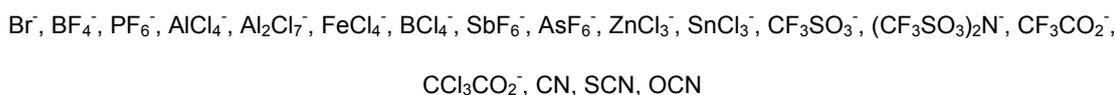
40 Como ejemplos preferidos de ácidos de Lewis pueden nombrarse, junto a los arriba listados $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$ y $ZnCl_2$ además $BeCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , $ZnSO_4$, $CuCl_2$, $CuCl$, $Cu(O_3SCF_3)_2$, $CoCl_2$, CoI_2 , FeI_2 , $FeCl_2$, $FeCl_2(THF)_2$, $TiCl_4(THF)_2$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $CITi(OiPr)_3$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $Sn(SO_4)$, $Sn(SO_4)_2$, $MnCl_2$, $MnBr_2$, $ScCl_3$, BPh_3 , BCl_3 , BBr_3 , $BF_3 \cdot OEt_2$, $BF_3 \cdot OMe_2$, $BF_3 \cdot MeOH$, $BF_3 \cdot CH_3COOH$, $BF_3 \cdot CH_3CN$, $B(CF_3COO)_3$, $B(OEt)_3$, $B(OMe)_3$, $B(OiPr)_3$, $PhB(OH)_2$, $PhB(OR)_2$ (donde $R = H$, alquilo), 3-MeO- $PhB(OH)_2$, 4-MeO- $PhB(OH)_2$, 3-F- $PhB(OH)_2$, 4-F- $PhB(OH)_2$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)AlCl_2$, $(C_8H_{17})AlCl_2$, $(C_8H_{17})_2AlCl$, $(iso-C_4H_9)_2AlCl$, Ph_2AlCl , $PhAlCl_2$, $Al(acac)_3$, $Al(OiPr)_3$, $Al(OnBu)_3$, $Al(OsecBu)_3$, $Al(OEt)_3$, $GaCl_3$, $ReCl_5$, $ZrCl_4$, $NbCl_5$, VCl_3 , $CrCl_2$, $MoCl_5$, YCl_3 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$, $ZrCl_4$, UCl_4 , $LaCl_3$, $CeCl_3$, $Er(O_3SCF_3)_3$, $Yb(O_2CCF_3)_3$, $SmCl_3$, Sml_2 , $B(C_6H_5)_3$ y $TaCl_5$.

50 Los ácidos de Lewis pueden estabilizarse por haluros de metales alcalinos o alcalino térreos, por ejemplo $LiCl$ o $NaCl$. Para tal efecto se mezclan haluros de metal alcalino (térreo) con los ácidos de Lewis en proporción molar 0-100:1.

Otros ácidos adecuados son, por ejemplo, yoduro de hidrógeno (HI), fluoruro de hidrógeno (HF), cloruro de hidrógeno (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido nitroso (HNO₂), ácido bromhídrico (HBr), ácido carbónico (H₂CO₃), ácido metilcarbónico (HO(CO)OCH₃), ácido etilcarbónico (HO(CO)OC₂H₅), ácido n-butilcarbónico, ácido sulfúrico (H₂SO₄), hidrosulfato (HSO₄⁻), ácido metilsulfúrico (HO(SO₂)OCH₃), ácido etilsulfúrico (HO(SO₂)OC₂H₅), ácido fosfórico (H₃PO₄), dihidrofosfato (H₂PO₄⁻), ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH₃COOH), ácido propiónico, ácido n-iso-butírico, ácido pivalico, ácido para-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido benzoico, ácido 2,4,6-trimetilbenzoico, ácido mandélico, ácido metanosulfónico o ácido trifluormetanosulfónico.

Otros ácidos adecuados pueden derivarse de los subsiguientes aniones [A]ⁿ⁻, en cuyo caso el anión se selecciona del grupo que se compone de

- 10 - los haluros, compuestos que contienen halógeno y pseudohaluros de la fórmula:



- los sulfatos, sulfitos o sulfonatos de la fórmula general:



- 15 - los fosfatos de la fórmula general



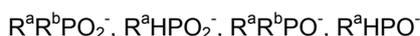
- los fosfonatos o los fosfinatos de la fórmula general



- los fosfitos de la fórmula general

- 20 $\text{PO}_3^{3-}, \text{HPO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_3^-, \text{R}^a\text{PO}_3^{2-}, \text{R}^a\text{HPO}_3^-, \text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$

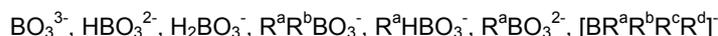
- los fosfonitos o los fosfinitos de la fórmula general



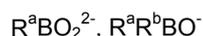
- los ácidos carboxílicos de la fórmula general



- 25 - los boratos de la fórmula general



- los boronatos de la fórmula general



- los carbonatos o los carboxilatos de la fórmula general

- 30 $\text{HCO}_3^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{R}^a\text{CO}_3^-$

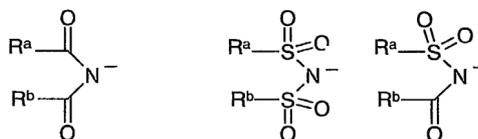
- los silicatos o los ésteres de ácido silícico de la fórmula general



- las sales alquil- y arilsilano de la fórmula general



- las imidas de ácido carboxílico, bis(sulfonil)imidas o sulfonilimidas de la fórmula general



- los alcóxidos o arilóxidos de la fórmula general



5 - los iones complejos de metal como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$

- Nitrito; Nitrato, dicianamida,

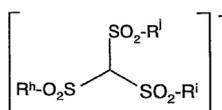
10 donde los residuos R^a , R^b , R^c independientemente uno de otro, cada uno, significan alquilo de C_1 - C_{18} , arilo de C_6 - C_{12} , cicloalquilo de C_5 - C_{12} , alquilo de C_2 - C_{18} interrumpido opcionalmente por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre no adyacentes y/o uno o varios grupos imino, sustituidos o sin sustituir, o un heterociclo de cinco a seis miembros que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre o dos de ellos forman conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático e interrumpido opcionalmente por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino, sustituidos o sin sustituir, en cuyo caso los residuos nombrados pueden estar sustituidos respectivamente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

15 Otros ácidos adecuados pueden derivarse de los aniones $[\text{A}]^{n-}$ subsiguientes, en cuyo caso el anión se selecciona del grupo que se compone de

- borato tetrasustituido de la fórmula general $[\text{BR}^d\text{R}^e\text{R}^f\text{R}^g]^-$, en cuyo caso R^d hasta R^g independientemente uno de otro representan flúor o un residuo orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual contiene uno o varios heteroátomos y/o puede estar sustituidos por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

20 - (Fluoralquilo)fluorofosfato de la fórmula general $[\text{PF}_x(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)_{6-x}]^-$, en cuyo caso $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ y $0 \leq z \leq 2y+1$;

- Metanuro de la fórmula general



25 en cuyo caso R^h a R^i independientemente uno de otro representan hidrógeno o un residuo orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático con 1 a 30 átomos de carbono, el cual contiene uno o varios heteroátomos y/o puede estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

- iones de imida $-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$, iones de sulfonimida $-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-$ e iones mixtos de carbosulfoimida $-\text{SO}_2-\text{N}-\text{CO}-$.

La carga "n-" del anión $[\text{A}]^{n-}$ es de "1-", "2-" o "3-". Como ejemplos de aniones cargados doblemente negativos pueden nombrarse sulfato, hidrofosfato y carbonato. Como ejemplo de un anión cargado triplemente negativo puede nombrarse fosfato.

30 La adición al líquido iónico $[\text{Q}^+]_n[\text{X}]^{n-}$ puede efectuarse estequiométricamente o por titulación hasta un valor de pH que corresponde al punto de equivalencia del par correspondiente ácido-base. En otras formas de realización el ácido también puede usarse, por supuesto, en exceso o en defecto. De esta manera la cantidad de ácido es de 0,5 a 1,5 equivalentes, preferentemente de 0,8 a 1,2 equivalentes, particularmente preferible de 0,9 a 1,1 equivalentes, principalmente 1,0 equivalente, cada caso respecto del líquido iónico $[\text{Q}^+]_n[\text{X}]^{n-}$.

35 Si el líquido iónico a modificar, usado en el proceso de la invención, reacciona con un alcóxido, se forma entonces el alcohol correspondiente en la neutralización. En una forma de realización preferida del proceso de la invención, al

usar alcóhdidos después de la neutralización se retira por lo tanto mediante destilación el alcohol formado en la neutralización.

La neutralización en el segundo paso de proceso tiene lugar a temperaturas de preferentemente - 10 a 100°C, particularmente preferible 0 a 90°C, principalmente 10 a 60°C. La duración de reacción es en este caso preferentemente de 1 a 16 h, particularmente preferible 30 min a 3 h, principalmente 10 min a 2 h.

El primer y/o el segundo paso de proceso del método de la invención pueden realizarse opcionalmente bajo gas de protección, por ejemplo nitrógeno, gases nobles o dióxido de carbono.

El método de la invención puede realizarse de manera continua o discontinua.

El método de la invención puede realizarse en cualquier instalación adecuada, conocida para el experto en la materia. Son adecuadas, por ejemplo, instalaciones usuales como se describen en: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 20, John Wiley & Son's, New York 1996, páginas 1.040 a 1.055, como reactores de calderas con mezcladores, reactores de álabes, reactores con circulación de gas, reactores de columnas con burbujas o reactores de tubos, cada caso opcionalmente con dispositivos para disipar el calor de reacción. En este caso, la reacción también puede realizarse en varios, por ejemplo, dos o tres de las instalaciones previamente nombradas.

En el contexto de la presente invención se entiende por término "grupo funcional" a los grupos que pueden enlazarse a un átomo de carbono o a un heteroátomo. Como ejemplos adecuados pueden nombrarse -OH (hidroxilo), =O (principalmente como grupo carbonilo), -NH₂ (amino), =NH (imino), -COOH (carboxilo), -CONH₂ (carboxamida) y -CN (ciano). Grupos funcionales y heteroátomos también pueden estar contiguos, de modo que también están comprendidas las combinaciones de varios átomos contiguos, como por ejemplo -O- (éter), -S- (tioéter), -COO- (éster), -CONH- (amida secundaria) o -CONR- (amida terciaria).

El método de la invención es adecuado, por ejemplo, para preparar líquidos iónicos de la fórmula general [Q⁺][BR'_n(OR)_m] donde n = 1, 2, 3 y m = 4 - n.

En una forma preferida de realización el líquido iónico de la fórmula general [Q⁺][BR_n(OR)_m] contiene el anión [BPh₃OR'] que tiene el significado previamente indicado para R'. En otra forma preferida de realización, el líquido iónico [Q⁺][BR'_n(OR)_m] contiene como anión [BPh₃OR'] y como catión a un catión de N, N-dialquilimidazolio.

En el contexto de la presente invención alquilo de C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos significa, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α,α-dimetilbencilo, bencihidrido, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, metoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonetilo, 2-etoxicarbonietilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di-(metoxicarbonil)-etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-di-oxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butiltiommetilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoretilo, 2-hidroxi-2-etilo, 2-hidroxi-3-etilo, 3-hidroxi-3-etilo, 4-hidroxi-3-etilo, 6-hidroxi-3-etilo, 2-amino-3-etilo, 2-aminopropilo, 3-aminopropilo, 4-aminopropilo, 6-aminopropilo, 2-metilamino-3-etilo, 2-metilaminopropilo, 3-metilaminopropilo, 4-metilaminopropilo, 6-metilaminopropilo, 2-dimetilamino-3-etilo, 2-dimetilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-di-metilaminopropilo, 6-dimetilaminopropilo, 2-hidroxi-2,2-dimetiletilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo y, un alquilo de C₂-C₁₈ opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino, sustituidos o sin sustituir, por ejemplo 5-hidroxi-3-oxa-pentilo, 8-hidroxi-3,6-dioxa-octilo, 11-hidroxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-hidroxi-4-oxa-heptilo, 11-hidroxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-hidroxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-hidroxi-5-oxa-nonilo, 14-hidroxi-5,10-oxa-tetradecilo, 5-metoxi-3-oxa-pentilo, 8-metoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-metoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-metoxi-4-oxa-heptilo, 11-metoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-metoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-metoxi-5-oxa-nonilo, 14-metoxi-5,10-oxa-tetradecilo, 5-etoxi-3-oxa-pentilo, 8-etoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-etoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-etoxi-4-oxa-heptilo, 11-etoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-etoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-etoxi-5-oxa-nonilo o 14-etoxi-5,10-oxa-tetradecilo.

Si dos residuos forman un anillo, estos residuos pueden significar conjuntamente 1,3-propileno, 1,4-butileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propenileno, 1-Aza-1,3-propenileno, 1- alquil(C₁-C₄)-1-aza-1,3-propenileno, 1,4-buta-1,3-dienileno, 1-aza-1,4-buta-1,3-dienileno o 2-aza-1,4-buta-1,3-dienileno.

La cantidad de los átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino no se restringe. Regularmente no alcanza más de 5 en el residuo, preferible no más de 4 y muy particularmente preferible no más de 3.

Además regularmente entre dos heteroátomos se encuentra al menos un átomo de carbono, preferible entre dos heteroátomos se encuentran al menos dos átomos de carbono.

Los grupos imino, sustituidos y sin sustituir, pueden ser, por ejemplo, imino, metilimino-, iso-propilimino, n-butilimino o ter-butilimino.

- 5 Además, los grupos funcionales significan carboxilo, carboxamida, hidroxilo, di-(alquil de C₁-C₄)-amino, alquil(C₁-C₄)oxycarbonilo, ciano o alquiloxi de C₁-C₄, arilo de C₆-C₁₂ sustituido opcionalmente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos; por ejemplo, fenilo, toliilo, xililo, α-naftilo, 4-difenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorfenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, iso-propilfenilo, ter.-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo o etoximetilfenilo.

- 15 La presente invención proporciona un método para preparar de manera universal líquidos iónicos mediante la introducción de casi cualquier anión. En tal caso, primero se prepara un alcóxido o hidróxido de un líquido iónico que a continuación se protoniza con casi cualquier ácido y de esta manera puede proveerse con un anión. En este caso, el método de la invención es adecuado para preparar una gran cantidad de líquidos iónicos diferentes. En contraste con los métodos conocidos hasta ahora, el método de la invención ha de realizarse de una manera ventajosa por los costes.

La presente invención se explica en mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos de realización.

20 Ejemplos de realización

EMIM = Etilmetilimidazolio

BMIM = Butilmetilimidazolio

I. Ensayos de acuerdo con la invención (método de alcóxido)

1. Preparación de acetato de EMIM

- 25 92,6 g (0,825 mol) de ter-butilato de potasio se disuelven en 1000 ml de n-butanol a 60°C. A continuación se enfría a temperatura ambiente y se dejan fluir a la solución 120,9 g (0,825 mol) de cloruro de EMIM fundido (punto de fusión cerca de 85°C). Inmediatamente se forma un precipitado de KCl. La mezcla de reacción se revuelve por 3 h más a temperatura ambiente y luego se filtra. El precipitado se lava luego con n-butanol. Se obtienen 747,2 g de filtrado que reacciona fuertemente alcalino (pH 14). A una muestra del filtrado se adiciona HCl de 0,5 M titulado. Por
- 30 consiguiente, en el filtrado están contenidos 0,666 mol de EMIM ter-butilato. Ahora, para neutralizar el EMIM ter-butilato al filtrado se adiciona la cantidad estequiométrica = 49,5 g (0,825 mol) de ácido acético glacial. Los solventes se retiraron al vacío. El aceite restante se extrae con acetato de etilo para retirar vestigios de posible exceso de ácido acético y se seca a alto vacío a 70°C. Se obtienen 133,7 g (0,785 mol) de EMIM acetato. El rendimiento es de 95,2 %. El contenido de cloruro es de 0,52 %, el contenido de agua de 0,04 %.

35 2. Preparación de EMIM tosilato

- 185,2 g (1,65 mol) de ter-butilato de potasio se disuelven en 2000 ml de n-butanol a 60°C. A continuación se dejan fluir a la solución 242,0 g (1,65 mol) de EMIM cloruro fundido (punto de fusión cerca de 85°C). Resulta inmediatamente un precipitado de KCl. La mezcla de reacción se revuelve por 30 min más a 60°C y luego se filtra. El precipitado se lava después con n-butanol. Ahora, para la neutralización del E-MIM ter-butilato al filtrado se adiciona
- 40 ácido p-toluenosulfónico. Los solventes se retiran al vacío. El espectro ¹H NMR del aceite restante muestra que además de EMIM tosilato están contenidos aún 25 % de ácido p-toluenosulfónico excesivo así como n-butanol y ter-butanol.

3. Preparación de EMIM acetato

- 119,6 (0,3 mol) EMIM Cl se cargan como solución al 36,8% en etanol a temperatura ambiente. En esta solución se
- 45 dejan fluir 97,1 g (0,3 mol) de una solución de etilato de sodio al 21 %. Resulta un precipitado de NaCl. La mezcla de reacción se revuelve por 30 min más a temperatura ambiente y luego se filtra. El precipitado se lava luego con etanol. Se obtienen 183,5 g de filtrado que reacciona fuertemente alcalino (pH 14). Una muestra del filtrado se titula contra HCl de 0,5 M. Por consiguiente, en el filtrado están contenidos 0,271 mol de EMIM etanolato. Ahora, para la neutralización del EMIM etanolato se adiciona la cantidad estequiométrica = 16,26 g (0,271 mol) de ácido acético

glacial. Los solventes se retiran al vacío. El aceite restante se extrae con acetato de etilo para retirar vestigios de posible ácido acético excesivo y se seca a alto vacío a 50°C. Se obtienen 41,3 g (0,24 mol) de acetato de EMIM. El rendimiento respecto del etanolato EMIM es de 90 %. El contenido de cloruro es de 5,6 %, el contenido de agua es de 0,29 %.

5 4. Preparación de BMIM acetato

En 100,0 g (0,309 mol) de solución de etilato de sodio al 21 % a 60°C se adicionan 53,9 g (0,309 mol) de BMIM cloruro. Resulta inmediatamente un precipitado de NaCl. La mezcla de reacción se revuelve además por 2 h a 60°C y luego se filtra. El precipitado se lava luego con etanol. Se obtienen 268,3 g de filtrado, el cual reacciona fuertemente alcalino (pH14). Una muestra del filtrado se titula contra HCl de 0,5 M. Por consiguiente están contenidos en el filtrado 0,2233 mol de BMIM etanolato. Ahora, para la neutralización del BMIM etanolato al filtrado se adiciona la cantidad estequiométrica = 13,2 g (0,22 mol) de ácido acético glacial. Los solventes se retiran al vacío. El aceite restante se extrae con acetato de etilo para retirar vestigios de posible ácido acético excesivo y se seca a alto vacío a 50°C. Se obtienen 41,9 g (0,21 mol) de EMIM acetato. El rendimiento respecto del BMIM etanolato es de 95 %. El contenido de cloruro es de 0,59%.

15 5. Preparación de un líquido iónico por reacción de un líquido iónico con un ácido de Lewis

9 g (0,08 mol) de ter-butanolato de potasio se disuelven en 100 ml de n-butanol a 60°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se adicionan 11,7 g (0,08 mol) de EMIM Cl como fusión. Se revuelve por 30 horas más a temperatura ambiente, se filtra luego el KCl resultante y se enjuaga con n-butanol. Se obtienen 97,9 g de lejía madre que, según titulación contra HCl de 0,5 M, contienen 0,076 mol de butanolato, lo cual corresponde a un rendimiento en este documento de 95%. 18,5 g (0,076 mol) de trifetilboro se disuelven en 100 ml de n-butanol. A continuación se adicionan a gotas los 97,9 g de la solución en butanol del EMIM butanolato a la solución del trifetilboro. Se observa una reacción exotérmica. Después de una adición completa el solvente se retira al vacío. Quedan 30,8 g de líquido iónico lo cual corresponde a un rendimiento de 95%. Según 1H NMR se trata del líquido iónico EMIM trifetil-n-butoxiborato. En n-butanol en exceso que se empleó como solvente, el ter-butanolato empleado primero se ha convertido en n-butanolato. El espectro 1H NMR (CDCl₃) muestra las señales correspondientes a 7,5 ppm (m, 6H, o-Ph-H), 7,25 ppm (1H, N-CH-N), 7,0 (m, 6H, m-Ph-H), 6,9 (m, 3H, p-Ph-H), 6,35 ppm (s, 1H, N-CH-CH-N), 6,25 ppm (s, 1H, N-CH-CH-N), 3,62 (t, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 3,4 (q, 2H, CH₃CH₂N), 2,95 ppm (s, 3H, N-CH₃), 1,5 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,4 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,05 (t, 3H, CH₃CH₂N), 0,9 (t, 3H, OCH₂CH₂CH₂CH₃). En el NMR de boro la señal de un borato ha de verse a cerca de -0,5 ppm. Es decir que ya no se encuentra presente trifetilboro libre que se habría encontrado a 67 ppm. El líquido iónico tiene un punto de fusión de 99°C, después de recristalizarse desde acetato de etilo de 105°C.

II. Ensayos de acuerdo con la invención (método de bario)

1. Preparación de EMIM acetato

220,8 g (0,72 mol; contiene además H₂SO₄ en exceso) de EMIM HSO₄, se disuelven en 600 ml de agua. 523,8 g (1,66 mol) de Ba(OH)₂·8H₂O se adicionan en porciones durante 30 min a temperatura ambiente. La temperatura se eleva a 60°C y se sigue revolviendo por 2 horas. Se deja enfriar por una noche y se filtra el BaSO₄ resultante con celite como auxiliar de filtro a través de un Nutsche. Se obtienen 995,4 g de filtrado que según la titulación contra HCl de 0,5 M contiene 0,65 mol de EMIM OH. Se adicionan 43,5 g (0,72 mol) de ácido acético glacial. El agua se retira en el evaporador de rotación o rotavapor, el aceite restante se extrae con acetato de etilo. Para retirar residuos de agua el aceite se mezcla con n-butanol y a continuación éste se destila al vacío. Se obtienen 108,3 g (0,636 mol) de E-MIM acetato. El rendimiento con respecto a EMIM OH es de 98 %. El rendimiento con respecto a EMIM HSO₄ es de 88 %. El aceite es, según 1H NMR, el líquido iónico EMIM Acetat. El contenido de cloruro es de 180 ppm, el contenido de azufre de 160 ppm, el contenido de bario de 650 ppm, el contenido de agua de 0,68 %.

2. Preparación de EMIM acetato

45 453,5 g (1,441 mol) de Ba(OH)₂·8H₂O se suspenden en 600 g de agua. Se calienta a 80°C. La sal de bario se funde a cerca de 80°C y se presenta ahora como emulsión con agua. A la emulsión se agregan a gotas 220,8 g (0,72 mol; contiene H₂SO₄ en exceso) de EMIM HSO₄, en cuyo caso la temperatura se eleva a 100°C. A pesar del BaSO₄ resultante, la suspensión se mantiene capaz de revolverse bien. Después de 2 horas de seguir revolviendo a 80°C el filtrado está libre de sulfato (ensayo negativo de sulfato). Después de enfriar se filtra el BaSO₄ resultante con Celite como auxiliar de filtro a través de un Nutsche. El filtrado se mezcla con 43,5 g de ácido acético glacial (0,72 mol). El agua se retira en el evaporador de rotación o rotavapor. El aceite restante se extrae con acetato de etilo. Después de secar al vacío se obtienen 113,3 g (0,67 mol) de EMIM acetato. El rendimiento es de 92 %. El contenido de cloruro es de 60 ppm, el contenido de agua es de 0,67 %.

3. Preparación de EMIM Acetat

403,8 g (1,28 mol) de $\text{BaOH}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se cargan a 75°C con 76,9 g (1,28 mol) de ácido acético glacial en 350 g de agua, en cuyo caso se obtiene una solución. A la solución se adicionan a gotas 266,5 g (1,28 mol) de EMIM HSO_4 , en cuyo caso la temperatura aumenta a 86°C . A pesar del BaSO_4 resultante se mantiene capaz de revolverse bien. Enfriando se sigue revolviendo por 90 min y el BaSO_4 resultante se filtra con celite como auxiliar de filtro a través de Nutsche. El filtrado se concentra en el evaporador de rotación. Para secar se adiciona además n-butanol se destila nuevamente. El espectro $^1\text{H NMR}$ muestra EMIM acetato puro.

4. Preparación de EMIM dihidrofosfato

237,57 g (1,0 mol; contiene además H_2SO_4 en exceso) se disuelven en 600 ml de agua. 473,3 g (1,5 mol) de $\text{BaOH}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se adicionan en porciones durante 30 min a temperatura ambiente. La temperatura se eleva a 60°C y se siguió revolviendo por 2 horas. Se deja enfriando por una noche y el BaSO_4 resultante se filtra con celite como auxiliar de filtro a través de un Nutsche y se lava después con agua. Se obtienen 1320,5 g de filtrado que, según titulación contra HCl de 0,5 M contiene 0,93 mol de EMIM OH. Se adicionan 115,3 g (1,0 mol) de ácido fosfórico al 85 %. El agua se retira en el evaporador de rotación. El residuo (202,8 g = 0,975 mol) es un sólido blanco con un punto de fusión de 140°C . El rendimiento con respecto a EMIM HSO_4 es de 98 %. El sólido es, según $^1\text{H NMR}$, EMIM dihidrofosfato. El contenido de cloruro es de 550 ppm, el contenido de agua de 1,4 %.

5. Preparación de EMIM sacarinato

315,5 g (1,0 mol) de $\text{BaOH}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y 186,9 g (1 mol) de sacarina se suspenden en 1000 ml de agua a 75°C . A la mezcla se adicionan a gotas durante 30 min 208,2 g (1,0 mol) de EMIM HSO_4 , en cuyo caso la suspensión se vuelve más fluida. Después de 30 min de seguir revolviendo el filtrado ya estaba libre de sulfato (ensayo negativo de sulfato). Se filtra el BaSO_4 obtenido con celite como auxiliar de filtrado a través de un Nutsche y se lava luego con agua. Se retira el agua en el evaporador de rotación. El residuo (después de secar al vacío 285 g = 0,971 mol) es un sólido que es, según $^1\text{H NMR}$, EMIM sacarinato. El contenido de agua es de 0,3 %. El rendimiento es de 97 %. El punto de fusión de EMIM sacarinato es de cerca de 150°C .

6. Preparación de EMIM dihidroborato

631 g (2,0 mol) $\text{BaOH}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y 123,6 g (2 mol) de ácido bórico se suspenden en 500 ml de agua a 60°C . A la mezcla se adicionan a gotas durante 60 minutos 416,4 g (1,0 mol) de EMIM HSO_4 . Para una mejor capacidad de revolverse se adicionan otros 500 g de agua. Se filtra el BaSO_4 obtenido con Celite como auxiliar de filtro a través de un Nutsche y se lava luego con agua. Se retira el agua con n-butanol adicionado en el evaporador de rotación. El residuo (después de secar al vacío 247,2 g = 1,44 mol) es un sólido que según $^1\text{H NMR}$ contiene el catión EMIM. El rendimiento es de 72 %. El punto de fusión de EMIM dihidroborato es de aproximadamente 40°C .

7. Preparación de EMIM cianurato

315,5 g (1,0 mol) de $\text{BaOH}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y 129,1 g (1 mol) de ácido cianúrico se suspenden en 500 ml de agua a 60°C . A la mezcla se adicionan a gotas durante 35 min 208,2 g (1,0 mol) de EMIM HSO_4 . Después de 8 horas se seguir revolviendo se enfría. Se filtra el BaSO_4 obtenido se filtra con Celite como auxiliar a través de un Nutsche. Se retira el agua con n-butanol adicionado en el evaporador de rotación. El residuo (después de secar al vacío 197,5 g = 0,825 mol) es un sólido que contiene, según $^1\text{H NMR}$, el catión EMIM. El contenido de cloruro es de 0,23 %. El rendimiento es de 83 %. El punto de fusión de EMIM cianurato es de aproximadamente 161°C .

REIVINDICACIONES

1. Método para la modificación de líquidos iónicos que como catión contienen un catión fosfonio y/o amonio, el cual se selecciona del grupo representado a continuación, precisamente de

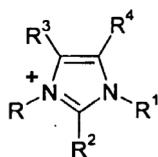
- cationes amonio cuaternarios de la fórmula general



5 - cationes de fosfonio de la fórmula general

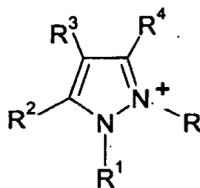


- cationes imidazolio de la fórmula general



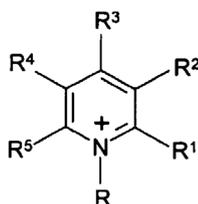
así como todos los cationes de imidazolinio y de imidazolidinio isoméricos análogos a esta fórmula,

10 - cationes H-pirazolio de la fórmula general



así como cationes 3H-pirazolio, cationes 4H-pirazolio, cationes 1-pirazolinio, cationes 2-pirazolinio y cationes 3-pirazolinio,

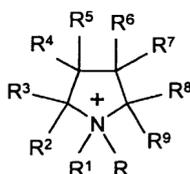
- cationes piridinio de la fórmula general



15

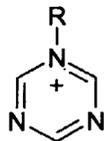
así como piridazinio, pirimidinio y pirazinio,

- cationes pirrolidinio de la fórmula general



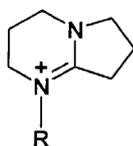
- cationes heterocíclicas de cinco hasta al menos seis miembros que tienen al menos un átomo de fósforo o de nitrógeno así como opcionalmente un átomo de oxígeno o azufre,

- cationes de triazol de la fórmula general

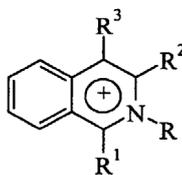


5 en cuyo caso el núcleo de triazol puede estar sustituido con al menos un grupo que se selecciona del grupo que se compone de grupos alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆, amino-alquilo de C₁-C₆, arilo de C₅-C₁₂ o alquil(de C₁-C₆)-arilo de C₅-C₁₂,

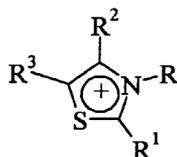
- el catión 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio así como el catión 1,8-diazabicyclo-[4.3.0]non-5-enio



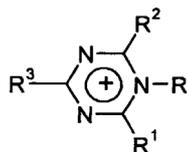
10 - cationes quinolinio de la fórmula general



- cationes de tiazolio de la fórmula general



- cationes triazinio de la fórmula general



15

así como oligómeros y polímeros que contienen estos cationes, en cuyo caso los residuos R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente uno de otro, cada uno, significan hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₂, cicloalquilo de C₅-C₁₂, alquilo de C₂-C₁₈ o un heterociclo de cinco a seis miembros que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre o dos de ellos forman conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático y opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o varios grupos imino, sustituidos o sin sustituir, en cuyo caso los residuos nombrados pueden estar sustituidos respectivamente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y un anión que se selecciona del

20

- grupo que se compone de haluros, arilsulfonatos, alquilsulfonatos, sulfato, hidrosulfato, alquilsulfatos, hidrocarbonato, carbonato, triflatos y carboxilatos, **caracterizado porque** estos líquidos iónicos en un primer paso de proceso reaccionan con un alcóxido o hidróxido de bario a 10 hasta 90 °C, en cuyo caso resultan líquidos iónicos fuertemente básico, y los líquidos iónicos fuertemente básicos se neutralizan con un ácido en un segundo paso de proceso.
- 5
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** al emplear alcóxidos después de la neutralización efectuada en el segundo paso de proceso se retira por destilación el alcohol formado en la neutralización.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** después del primer paso de proceso se separa el sólido resultante.
- 10
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el líquido iónico contiene un catión heterocíclico.
5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el líquido iónico contiene un catión imidazolio.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el segundo paso de proceso se efectúa una neutralización del líquido iónico fuertemente básico con un ácido hasta un valor de pH que corresponde al punto de equivalencia del par correspondiente ácido-base.
- 15
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la reacción en el segundo paso de proceso tiene lugar a una temperatura de -10 a 100°C.