

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 721**

51 Int. Cl.:

**C07C 263/10** (2006.01)

**C07C 265/12** (2006.01)

**C07C 265/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2005** **E 05803068 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 1812382**

54 Título: **Método para la producción de poliisocianatos**

30 Prioridad:

**03.11.2004 DE 102004053662**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**11.04.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SESING, MARTIN;  
ROHDE, THORSTEN;  
STROEFER, ECKHARD y  
HENKELMANN, JOCHEM**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 721 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 para la producción de poliisocianatos

Es objetivo de la invención un método para la producción de poliisocianatos mediante reacción de las correspondientes aminas con fosgeno.

- 5 Los poliisocianatos son producidos en grandes cantidades y sirven principalmente como materiales de partida para la producción de poliuretanos. Su producción ocurre principalmente mediante reacción de las correspondientes aminas con fosgeno.

- 10 La producción continua de los poliisocianatos orgánicos mediante reacción de aminas orgánicas primarias con fosgeno es frecuentemente descrita y es ejecutada a escala industrial (ver por ejemplo Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie, and 7 (Polyurethane), 3ª edición revisada, editorial Carl Hanser, Munich-Viena, p. 76 ss (1993)). En particular, se producen a escala industrial los isocianatos aromáticos TDI (toluendiisocianato) y MDI (metilendifenildiisocianato) o bien PMDI (polimetilendipolifenilendiisocianato) así como los isocianatos alifáticos HDI (hexametilendifenildiisocianato) e isoforondiisocianato (IPDI).

- 15 Por regla general, la forma de operación continua de este método es de dos etapas. En la primera etapa de la fosgenación la amina reacciona con fosgeno hasta dar cloruro de carbamoilo y cloruro de hidrógeno y en una reacción paralela hasta dar clorhidrato de amina. La reacción entre amina y fosgeno es muy rápida, fuertemente exotérmica y transcurre ya a muy bajas temperaturas. De allí que para reducir al mínimo la formación de productos secundarios y sólidos, la amina y el fosgeno tienen que ser combinados rápidamente, dado el caso en mezcla con solventes orgánicos. De allí que la primera etapa de fosgenación ocurre por regla general en un órgano de mezcla, preferiblemente una tobera. La segunda etapa de la fosgenación incluye tanto la descomposición del cloruro de carbamoilo formado comúnmente como sólido hasta dar los deseados isocianatos y cloruro de hidrógeno, como también la fosgenación del clorhidrato de amina hasta dar cloruro de carbamoilo. Por regla general la temperatura de la segunda etapa de fosgenación es superior a la de la primera. Para la segunda etapa han sido desarrollados una multiplicidad de reactores.

- 25 El cloruro de hidrógeno formado en la reacción es eliminado principalmente muy rápidamente de la mezcla de reacción para disminuir la presión en el sistema de reacción y desplazar el equilibrio de la reacción en dirección de los isocianatos.

La velocidad de la reacción de fosgeno con amina o bien de cloruro de hidrógeno con amina depende sobre todo del tipo de isocianato que va a ser producido y de la temperatura de reacción elegida.

- 30 En la fosgenación fría-caliente se forman los clorhidratos de amina intermedios, que desemboca en lenta reacción sólido-líquido. Métodos modernos de tobera, como por ejemplo se describen en WO 02/02217 y WO 01/91898, trabajan exclusivamente según el principio de la fosgenación caliente, donde surgen nanopartículas intermedias de clorhidrato de amina que exhiben una gran superficie. Estas partículas desembocan en una reacción subsiguiente con fosgeno, donde surge el producto de interés. La reacción de la materia sólida con el fosgeno transcurre muy lentamente. Además, existe el peligro de que la materia sólida conduzca a obstrucciones en la instalación.

La producción de los isocianatos ocurre mayormente en solución. De allí que los materiales de partida son disueltos en los solventes, los cuales son inertes respecto a los productos de adición y terminado, las soluciones son combinadas mutuamente para la reacción y a continuación los solventes son separados.

- 40 Como solvente se emplean preferiblemente hidrocarburos aromáticos clorados como diclorobenceno, clorobenceno, triclorobenceno o hidrocarburos aromáticos o alifáticos como tolueno, xileno, benceno, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, bifenilos, cetonas como 2-butanona, metilisobutilcetona, ésteres como dietilsoftalatos, etilacetato, butilacetato, nitrilos como acetonitrilo, o sulfolan, entre otros. Sin embargo, en esto la solubilidad del clorhidrato de amina y cloruros de carbamoilo intermedios formados son frecuentemente insuficientes.

- 45 A partir de las DE 11 92 641 y DE 100 27 779 se conoce también el empleo de isocianatos en sí mismos como solventes. El isocianato como solvente tiene la ventaja de una mayor polaridad comparada con los solventes inertes comúnmente empleados. Con ello los materiales sólidos salinos intermedios formados se disuelven mejor. Sin embargo en esto la desventaja es la formación de ureas por la reacción de los isocianatos empleados como solventes con las aminas.

- 50 Una posibilidad para el mejoramiento de la solubilidad de los materiales sólidos era el empleo de solventes fuertemente polares, como alcoholes. Sin embargo esto conducía a reacciones secundarias tan fuertes que no entran en consideración técnica.

Un requerimiento inflexible para la producción de isocianatos mediante reacción de las correspondientes aminas con fosgeno es la disminución de la cantidad de fosgeno presente en el sistema, también denominada como *holdup* del fosgeno. Además en la producción de poliisocianatos es un requerimiento inflexible la disminución de las reacciones secundarias y así llegar a un rendimiento superior y a productos con una calidad mejorada.

5 Fue objetivo de la invención desarrollar un método para la producción de poliisocianatos mediante reacción de aminas con fosgeno, en el cual fuese mínima la formación de materia sólida sin que ocurrieran reacciones secundarias además, la reacción debería ser posible a bajas presiones y o bajas temperaturas. De esto resulta un bajo *holdup* del fosgeno, elevados rendimientos espacio-tiempo y mejores selectividades.

10 Sorprendentemente el objetivo fue logrado empleando como solventes determinados líquidos iónicos que exhiben por lo menos un catión y por lo menos un anión, donde el catión del solvente iónico es orgánico.

15 En consecuencia, es objetivo de la invención un método para la producción de poliisocianatos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno en presencia de un solvente, caracterizado porque como solventes se emplean líquidos iónicos que exhiben por lo menos un catión y por lo menos un anión, donde el catión del líquido iónico es orgánico y es elegido de entre el grupo que contiene cationes amonio cuaternarios, cationes fosfonio, cationes imidazolío, cationes H-pirazolio, iones piridazinio, iones pirimidinio, iones pirazinio, iones piroldinio, iones guadinio, cationes con cinco a por lo menos seis miembros, que contienen por lo menos un átomo de fósforo o azufre y el catión 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio así como el catión 1,8-diazabicyclo[4.3.0]non-5-enio así como oligómeros y polímeros que contienen estos cationes.

20 En el sentido de la presente invención se entiende por líquidos iónicos, compuestos que exhiben por lo menos un centro catiónico y por lo menos un centro iónico, en particular que exhiben por lo menos un catión y por lo menos un anión, donde uno de los iones, en particular el catión, es orgánico.

25 Según la definición de Wasserscheid y Keim in: *Angewandte Chemie* 2000, 112, 3926 - 3945 los líquidos iónicos son sales que funden a temperaturas relativamente bajas con carácter iónico, no molecular. Ya a temperaturas relativamente bajas ellos son líquidos y en ello relativamente poco viscosos. Ellos poseen muy buenas solubilidades en un gran número de sustancias orgánicas, inorgánicas y poliméricas. Además, por regla general ellos no son combustibles, no son corrosivos y no tienen presión de vapor mensurable.

30 Los líquidos iónicos son compuestos que se forman de iones positivos y negativos, aunque en suma tienen carga neutra. Los iones positivos como también los negativos son predominantemente monovalentes, sin embargo son posibles también aniones y/o cationes multivalentes, por ejemplo con una a cinco, preferiblemente una a cuatro, más preferiblemente una a tres y muy particularmente preferido con una a dos cargas eléctricas por ion. Las cargas pueden encontrarse en diferentes ámbitos localizados o deslocalizados dentro de una molécula, por consiguiente pueden estar distribuidas tipo betaina, o también estar distribuidas como un anión y un catión separados. Se prefieren aquellos líquidos iónicos que están constituidos de por lo menos un catión y por lo menos un anión.

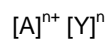
35 Son en particular campos de uso conocidos para líquidos iónicos como solventes para reacciones químicas, como sustancias auxiliares para la separación de ácidos de mezclas químicas de reacción, como se describe en DE 10202838, como sustancias auxiliares para la rectificación por extracción para la separación de mezclas con estrecho punto de ebullición o azeótropicas, como se describe en WO 02/074718 o como portadores de calor en instalaciones termosolares, correspondiente a la descripción en *Proceeding of Solar Forum*, 2001, Abril 21 a 25, Washington, D.C.

40 Los líquidos iónicos empleados de acuerdo con la invención pueden ser empleados también como mezclas de diferentes líquidos iónicos.

Se prefieren aquellos líquidos iónicos con puntos de fusión tan bajos como sea posible, en particular por debajo de 150 °C, más preferiblemente por debajo de 100 °C, particularmente preferido por debajo de 80 °C.

45 Los líquidos iónicos que actúan como medio de reacción son elegidos preferiblemente de modo que ellos son ampliamente inertes respecto a las sustancias que toman parte en la reacción, a las condiciones de reacción están presentes en forma de líquido, tienen una suficiente solubilidad para la reacción para los productos que surgen y productos intermedios en la reacción, en particular exhiben una buena solubilidad para el clorhidrato de amina y cloruro de carbamilo formados como productos intermedios, el ácido correspondiente al anión del líquido iónico es menos volátil que el cloruro de hidrógeno que se forma en la reacción, y la separación de productos puede ocurrir preferiblemente mediante la formación de una segunda fase con el producto de reacción o mediante la extracción con otro solvente en el cual el líquido iónico es ampliamente insoluble.

50 Son líquidos iónicos preferidos de la fórmula general

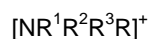


donde

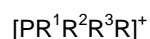
n = 1, 2, 3 o 4 y

el catión [A] es elegido de entre

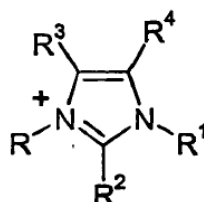
- 5 - cationes de amonio cuaternario de la fórmula general,



cationes fosfonio de la fórmula general,



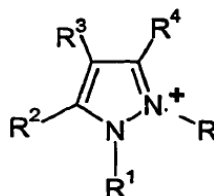
cationes imidazolio de la fórmula general,



10

así como todos los cationes imidazolinio y cationes imidazolidinio isómeros análogos de la fórmula de arriba,

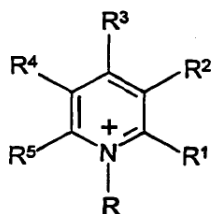
cationes H-pirazolio de la fórmula general,



15

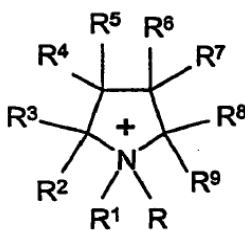
así como cationes 3H-pirazolio, cationes 4H-pirazolio, cationes 1-pirazolinio, cationes 2-pirazolinio y cationes 3-pirazolinio,

- cationes piridinio de la fórmula general,

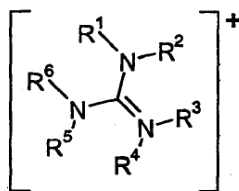


así como iones piridazinio, pirimidinio y pirazinio,

cationes pirrolidinio de la fórmula general,

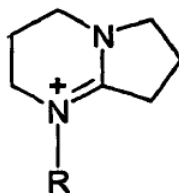


cationes guanidinio de la fórmula general,



- 5 - cationes heterocíclicos de cinco a por lo menos seis miembros, que exhiben por lo menos un átomo de fósforo o de nitrógeno así como dado el caso un átomo de oxígeno o azufre, como por ejemplo tiazolio-, oxazolio, 1,2,4-triazolio - o 1,2,3-triazolio, particularmente aquellos compuestos que contienen por lo menos un heterociclo con cinco a seis miembros, el cual exhibe uno, dos o tres átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno o de azufre, muy particularmente preferido aquellos con uno o dos átomos de nitrógeno,

-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 así como oligómeros y polímeros que contienen estos cationes, donde los radicales R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> significan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, dado el caso alquilo C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos o un heterociclo de cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre o dos de los cuales conjuntamente forman un anillo insaturado, saturado o aromático y dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, donde los mencionados radicales en cada caso pueden estar sustituidos por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

- 20 En ello, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos significan por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-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, benzhidrido, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonetilo, 2-etoxicarboniletilo, 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, butiltiometilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxiopropilo, 3-hidroxiopropilo, 4-hidroxi-butilo, 6-hidroxi-hexilo, 2-amino-etilo, 2-aminopropilo, 3-aminopropilo, 4-aminobutilo, 6-aminohexilo, 2-metilamino-etilo, 2-metilaminopropilo, 3-metilaminopropilo, 4-metilaminobutilo, 6-metilamino-hexilo, 2-dimetilaminoetilo, 2-dimetilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-di-metilaminobutilo, 6-dimetilaminohexilo, 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, alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, 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-nonil o 14-etoxi-5,10-oxa-tetradecilo.

- 5 Si dos radicales forman un anillo, entonces estos radicales 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-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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.

- 10 El número de átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino no está limitado. Por regla general no es mayor a 5, preferiblemente no es mayor a 4 y muy particularmente preferido no es mayor a 3 en el radical.

Además entre dos heteroátomos se encuentran por regla general por lo menos un átomo de carbono, preferiblemente por lo menos dos átomos de carbono.

Los grupos imino sustituidos y no sustituidos pueden ser por ejemplo imino, metilimino, iso-propilimino, n-butylimino o tert-butylimino.

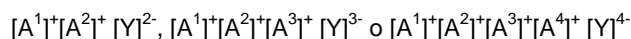
- 15 Además, grupos funcionales significan carboxi, carboxamido, hidroxilo, di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiloxycarbonilo, ciano o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiloxi,

arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos por ejemplo fenilo, toliilo, xililo, α-naftilo, α-naftilo, 4-difenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, iso-propilfenilo, tert.-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,

- 25 cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo así como un sistema bicíclico saturado o insaturado como por ejemplo norbornilo o norbornenilo, heterociclo de cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, por ejemplo furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, metilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo, difluorpiridilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenil o tert-butiltiofenil y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butil o tert.-butilo.

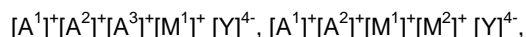
- 30 Preferiblemente R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, n-butilo, 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo, 2-(metoxicarbonil)-etilo, 2-(etoxicarbonil)-etilo, 2-(n-butoxicarbonil)-etilo, bencilo, acetilo, dimetilamino, dietilamino y cloro.

- 35 Especies mixtas pueden encontrar empleo adicional, como

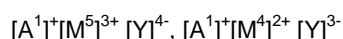
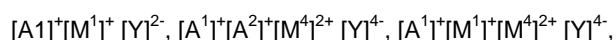


donde A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> y A<sup>4</sup> independientemente uno de otro son elegidos de entre los grupos mencionados para [A].

Aparte de ello pueden encontrar aplicación especies mixtas con cationes metálicos



- 40  $[A^1]^+[M^1]^+[M^2]^+[M^3]^+ [Y]^{4-}, [A^1]^+[A^2]^+[M^1]^+ [Y]^{3-}, [A^1]^+[M^1]^+[M^2]^+ [Y]^{3-},$



donde M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup> representan cationes metálicos, M<sup>4</sup> representa cationes metálicos divalentes y M<sup>5</sup> representa cationes metálicos trivalentes.

Como aniones pueden ser utilizados en principio todos los aniones.

El anión [Y] es elegido preferiblemente de entre el grupo de los halogenuros o bien compuestos halogenados de las fórmulas:

- 5  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{BCl}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$

del grupo de los sulfatos, sulfitos o los sulfonatos de la fórmula general:



del grupo de los fosfatos de la fórmula general



- 10 del grupo de los fosfonatos o de los fosfinatos de la fórmula general:



del grupo de los fosfitos de la fórmula general:



del grupo de los fosfonitos o de los fosfinitos de la fórmula general:

- 15  $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$ ,  $\text{R}^a\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}^-$ ,  $\text{R}^a\text{HPO}^-$

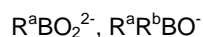
del grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general:



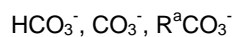
del grupo de los boratos de la fórmula general:



- 20 del grupo de los boronatos de la fórmula general:



del grupo de los carbonatos o de los ésteres de ácido carbónico de la fórmula general:



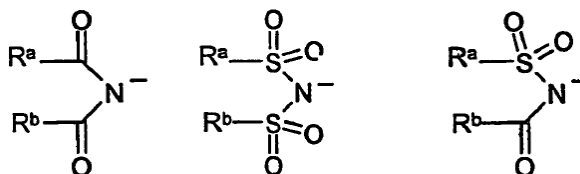
del grupo de los silicatos o ésteres de ácido silícico de la fórmula general:

- 25  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{HSiO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{R}^a\text{SiO}_4^{3-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{HR}^a\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{R}^a\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{HR}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^-$

del grupo de las sales de alquilo o bien arilsilano de la fórmula general:



del grupo de las carboximidaz, bis(sulfonil)imidaz o de las sulfonilimidaz de la fórmula general:



del grupo de los alcóxidos o de los arilóxidos de la fórmula general:

del grupo de los iones metálicos complejos como  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4$

y los radicales  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^c$  significan independientemente uno de otro en cada caso alquilo  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ , alquilo  $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ , arilo  $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ , cicloalquilo  $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$  dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos o heterociclo de cinco a seis miembros, que exhiben átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre o dos de ellos forman conjuntamente un anillo saturado, insaturado o aromático y dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, donde los radicales mencionados en cada caso pueden estar sustituidos por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

10 En eso, alquilo  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$  dado el caso sustituido por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos significan por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-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,  $\alpha, \alpha$ -dimetilbencilo, benzhidrilo, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonetilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di-(metoxicarbonil)-etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-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, butiltioetilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoretilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 6-hidroxihexilo, 2-aminoetilo, 2-aminopropilo, 3-aminopropilo, 4-aminobutilo, 6-aminohexilo, 2-metilaminoetilo, 2-metilaminopropilo, 3-metilaminopropilo, 4-metilaminobutilo, 6-metilaminohexilo, 2-dimetilaminoetilo, 2-dimetilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-dimetilaminobutilo, 6-dimetilaminohexilo, 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,

25 alquilo  $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$  interrumpido dado el caso por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituido es 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-oxatetradecilo, 5-etoxi-3-oxa-pentilo, 8-etoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-etoxi-3,6,9-trioxaundecilo, 7-etoxi-4-oxa-heptilo, 11-etoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-etoxi-4,8,12-trioxapentadecilo, 9-etoxi-5-oxa-nonil o 14-etoxi-5,10-oxa-tetradecilo.

35 Si dos radicales forman un anillo, entonces estos radicales puede 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- $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -alquil-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.

El número de átomos de oxígeno y/o azufre y o grupos imino no está limitado. Por regla general ellos no son más de 5, preferiblemente no más de 4 y muy particularmente preferido no más de 3 en el radical.

40 Además por regla general entre dos heteroátomos se encuentra por lo menos un átomo de carbono, preferiblemente por lo menos dos átomos de carbono.

Los grupos imino sustituidos y no sustituidos pueden ser por ejemplo imino, metilimino, iso-propilimino, n-butylimino o tert-butylimino.

Además grupos funcionales significan carboxi, carboxamido, hidroxi, di-(alquilo  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ )-amino,  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -alquiloxycarbonilo, ciano o  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -alquiloxi,

45 arilo  $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$  dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos por ejemplo fenilo, tolilo, xililo,  $\alpha$ -naftilo,  $\alpha$ -naftilo, 4-difenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorfenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, iso-propilfenilo, tert-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromfenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenil o etoximetilfenilo,

cicloalquilo  $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$  dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, cicloctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo,



dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo así como un sistema bicíclico saturado o insaturado como por ejemplo norbornilo o norbornenilo,

5 un heterociclo de cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, por ejemplo furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo, difluorpiridilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenil o tert.-butiltiofenil y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butil o tert.-butilo.

10 Preferiblemente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, n-butilo, 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo, 2-(metoxicarbonil)-etilo, 2-(etoxicarbonil)-etilo, 2-(n-butoxicarbonil)-etilo, dimetilamino, dietilamino y cloro.

15 Los cationes para el método acorde con la invención son elegidos preferiblemente de entre el grupo que contiene 1,2,3-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,3,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,3-dibutil-2-metilimidazolio, 1,3-dibutilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-bencil-3-metilimidazolio, 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1-butil-2-etil-5-metilimidazolio, 1-butil-2-etilimidazolio, 1-butil-2-metilimidazolio, 1-butil-3,4,5-trimetilimidazolio, 1-butil-3,4-dimetilimidazolio, 1-butil-3-etilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-butil-4-metilimidazolio, 1-butilimidazolio, 1-decil-3-metilimidazolio, 1-dodecil-3-metilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-hexadecil-2,3-dimetilimidazolio, 1-hexadecil-3-metilimidazolio, 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-metil-2-etilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, 1-fenilpropil-3-metilimidazolio, 1-propil-2,3-dimetilimidazolio, 1-tetradecil-3-metilimidazolio, 2,3-dimetilimidazolio, 2-etil-3,4-dimetilimidazolio, 3,4-dimetilimidazolio, 1,2-dimetilpiridinio, 1-butil-2-etil-6-metilpiridinio, 1-butil-2-etilpiridinio, 1-butil-2-metilpiridinio, 1-butil-3,4-dimetilpiridinio, 1-butil-3,5-dimetilpiridinio, 1-butil-3-etilpiridinio, 1-butil-3-metilpiridinio, 1-butil-4-metilpiridinio, 1-butilpiridinio, 1-etilpiridinio, 1-hexil-3-metilpiridinio, 1-hexil-4-metilpiridinio, 1-hexilpiridinio, 1-metilpiridinio, 1-octilpiridinio, 2-etil-1,6-dimetilpiridinio, 2-etil-1-metilpiridinio, 4-metil-1-octilpiridinio, 1,1-dimetilpirrolidinio, 1-butil-1-etilpirrolidinio, 1-butil-1-metilpirrolidinio, 1-etil-1-metilpirrolidinio, 1-etil-3-metilpirrolidinio, 1-hexil-1-metilpirrolidinio, 1-Octil-1-metilpirrolidinio, guanidinio, hexametilguanidinio, N,N,N',N'-tetrametil-N"-etilguanidinio, N-pentametil-N-isopropilguanidinio, N-pentametil-N-propilguanidinio, benciltrifenilfosfonio, tetrabutilfosfonio, trihexil(tetradecil)fosfonio, tri-isobutil(metil)fosfonio, butiltrimetilamonio, metiltrioctilamonio, octiltrimetilamonio, tetrabutilamonio, tetraetilamonio, tetrametilamonio, tributilmetilamonio

30 Cationes particularmente preferidos son elegidos de entre el grupo que incluye 1,2,3-trimetilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1-butil-2-metilimidazolio, 1-butil-4-metilimidazolio, 1,3-dietilimidazolio, 1-bencil-3-metilimidazolio, 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1-butil-2-metilimidazolio, 1-butil-3-etilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-butilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-metil-2-etilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metilimidazolio, 1-decil-3-metilimidazolio, 1-dodecil-3-metilimidazolio, 1-butil-4-metilpiridinio, 1-butilpiridinio, 1-etilpiridinio, 1-hexilpiridinio, 1-butil-1-etilpirrolidinio, 1-butil-1-metilpirrolidinio, 1-etil-1-metilpirrolidinio, 1-hexil-1-metilpirrolidinio, guanidinio, N,N,N',N'-tetrametil-N"-etilguanidinio, benciltrifenilfosfonio, tetrabutilfosfonio, butiltrimetilamonio, metiltrioctilamonio, tetrabutilamonio, tributilmetilamonio.

En particular, los cationes son elegidos de entre el grupo que incluye 1,2,3-trimetilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butilimidazolio, 1-metilimidazolio, 1-butil-4-metilpiridinio, 1-butilpiridinio, metiltrioctilamonio, octiltrimetilamonio.

40 Los aniones para el método acorde con la invención son elegidos preferiblemente de entre el grupo que incluye acetato, bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato, bis(malonato)borato, bis(oxalato)borato, bis(pentafluoroetil)fosfinato, bis(ftalato)borato, bis(salicilato)borato, bis(trifluorometansulfonil)imidato, bis(trifluorometansulfonil)metano, bis(trifluorometil)imidato, borato, bromuro, bromoaluminatos, carbonato, cloruro, cloroaluminatos, decilbenzolsulfonato, diclorocuprato, dicianamido, didecilbenzolsulfonato, didodecilbenzolsulfonato, dietilfosfato, dihidrogenosfato, dodecilbenzolsulfonato, etilsulfato, etilsulfonato, fluoruro, hexafluorofosfato, hidrogenocarbonato, hidrogenofosfato, hidrogenosulfato, hidrogenosulfato, hidrogenosulfato, yoduro, metilsulfato, metilsulfonato, nitrato, nitrit, fosfato, sulfato, sulfato, sulfato, tetracianoborato, tetrafluoroborato, tetrakis(hidrogenosulfato)borato, tetrakis(metilsulfonato)borato, tiocianato, tosilato, triclorozincato, trifluoroacetato, trifluorometilsulfonato, tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, tris(nonafluorobutil)trifluorofosfato, tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, tris(pentafluoroetilsulfonil)trifluorofosfat. Son particularmente preferidos los aniones elegidos de entre el grupo que incluye bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato, bis(malonato)borato, bis(oxalato) borato, bis(ftalato)borato, bis(trifluorometansulfonil)imidato, borato, cloruro, cloroaluminatos, decilbencenosulfonato, didecilbencenosulfonato, didodecilbencenosulfonato, dihidrogenofosfato, dodecilbencenosulfonato, etilsulfato, etilsulfonato, hidrogenosulfato, metilsulfato, metilsulfonato, fosfato, sulfato, tetrakis(metilsulfonato)borato, tosilato, triclorozincato.

55 En particular, los aniones son elegidos de entre el grupo que incluye cloruros, cloroaluminatos, etilsulfato, metilsulfato, metilsulfonato, sulfato, tosilato.

Los líquidos iónicos preferidos para el método acorde con la invención son elegidos de entre el grupo que incluye cloruro de 1,2,3-trimetilimidazolio, cloruro de 1,2-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cloruro de 1-butilpiridinio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de octiltrimetilamonio, 1,2,3-trimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1,2-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-4-metilpiridinotetracloroaluminato, 1-butilpiridinotetracloroaluminato, metiltrioctilamoniotetracloroaluminato, octiltrimetilamoniotetracloroaluminato, 1,2,3-trimetilimidazolioetilsulfato, 1,2-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-butil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-etil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-butilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, octiltrimetilamonioetilsulfato, 1,2,3-trimetilimidazoliometilsulfato, 1,2-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-butilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, octiltrimetilamonioetilsulfato, 1,2,3-trimetilimidazoliometilsulfonato, 1,2-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfonato, 1-butilpiridinioetilsulfonato, metiltrioctilamonioetilsulfonato, octiltrimetilamonioetilsulfonato, 1,2,3-trimetilimidazoliosulfato, 1,2-dimetilimidazoliosulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliosulfato, 1-butil-3-metilimidazoliosulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliosulfato, 1-etil-3-metilimidazoliosulfato, 1-butil-4-metilpiridiniosulfato, 1-butilpiridiniosulfato, metiltrioctilamoniosulfato, octiltrimetilamoniosulfato, 1,2,3-trimetilimidazoliotosilato, 1,2-dimetilimidazoliotosilato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliotosilato, 1-butil-3-metilimidazoliotosilato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliotosilato, 1-etil-3-metilimidazoliotosilato, 1-butil-4-metilpiridiniosilato, 1-butilpiridiniosilato, metiltrioctilamoniosilato, octiltrimetilamoniosilato.

Los líquidos iónicos particularmente preferidos son elegidos de entre el grupo que incluye cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cloruro de 1-metilpiridinio, cloruro de metiltrioctilamonio, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-4-metilpiridinotetracloroaluminato, 1-metilpiridinotetracloroaluminato, metiltrioctilamoniotetracloroaluminato, 1-butil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-butil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-etil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-metilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-metilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfonato, 1-metilpiridinioetilsulfonato, metiltrioctilamonioetilsulfonato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliosulfato, 1-butil-3-metilimidazoliosulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliosulfato, 1-etil-3-metilimidazoliosulfato, 1-butil-4-metilpiridiniosulfato, 1-butilpiridiniosulfato, metiltrioctilamoniosulfato, octiltrimetilamoniosulfato, 1,2,3-trimetilimidazoliotosilato, 1,2-dimetilimidazoliotosilato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliotosilato, 1-butil-3-metilimidazoliotosilato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliotosilato, 1-etil-3-metilimidazoliotosilato, 1-butil-4-metilpiridiniosilato, 1-butilpiridiniosilato, metiltrioctilamoniosilato, octiltrimetilamoniosilato.

En particular los líquidos iónicos son elegidos de entre el grupo que incluye cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cloruro de metiltrioctilamonio, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-4-metilpiridinotetracloroaluminato, metiltrioctilamoniotetracloroaluminato, 1-butil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-butil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-etil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-metilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-metilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfonato, 1-metilpiridinioetilsulfonato, metiltrioctilamonioetilsulfonato.

En una forma particular de operar de la invención, como solvente se emplea un líquido iónico en mezcla con cloruro de hidrógeno. La relación de cloruro de hidrógeno a líquido iónico en esta forma de operar es mayor a 0 a 400 % molar, preferiblemente 5 a 300 % molar, muy particularmente preferido 10 a 150 % molar referido al líquido iónico.

Sorprendentemente se ha mostrado que los líquidos iónicos empleados como solventes de acuerdo con la invención exhiben un elevado poder de disolución en particular para el clorhidrato de amina y cloruros de carbamilo; que ellos inducen un aceleramiento de la reacción, en particular la fosgenación de clorhidratos de amina; y que ellos pueden ser separados de los productos finales mediante destilación sencilla o extracción.

Los poliisocianatos producidos comúnmente a escala industrial pueden ser producidos según el método acorde con la invención. Estos son por ejemplo los isocianatos aromáticos TDI (toluendiisocianato) y MDI (metilendifenildiisocianato), PMDI (polimetilenoipolifenilendiisocianato) y mezclas de MDI y PMDI (MDI crudo) así como los isocianatos alifáticos HDI (hexametilendiisocianato) e isoforondiisocianato (IPDI).

5 El rango de temperatura ventajoso para el método acorde con la invención depende entre otros del tipo y cantidad de solvente y del isocianato que va a ser producido. En general en la unidad de mezcla hay una temperatura entre -20 °C y 300 °C, preferiblemente entre 10 °C y 200 °C y particularmente preferido entre 80 °C y 150 °C. En general, la temperatura en el reactor está entre 10 °C y 360 °C y preferiblemente entre 40 °C y 210 °C y particularmente preferido a 80 °C y 150 °C. Además, la presión absoluta esta en general entre 0,2 bar y 50 bar, preferiblemente entre 0,8 bar y 25 bar, particularmente preferido entre 1 y 17 bar.

El tiempo de residencia del líquido en el dispositivo de mezcla y en el reactor está en total entre 12 s y 20 min, preferiblemente en el rango de 36 s a 16 min, y particularmente preferido entre 60 s y 12 min.

La relación molar de fosgeno a grupos amino empleados es de 1:1 a 12:1, preferiblemente 1,1:1 a 6:1.

10 Para la ejecución del método acorde con la invención se disuelven los materiales de partida amina o clorhidrato de amina y fosgeno en el líquido iónico empleado como solvente, de modo alternativo para esto puede disolverse en el líquido iónico también sólo la amina o el clorhidrato de amina. La corriente con amina o bien clorhidrato de amina es disuelta en el líquido iónico con el fosgeno, el cual puede estar disuelto en el líquido iónico o puede ser combinado puro preferiblemente en una tobera de mezcla. En una forma preferida de operar, se emplea como dispositivo de  
15 tobera de mezcla un dispositivo tubular de mezcla con simetría axial, con un suministro axial de amina y un suministro de fosgeno, el cual ocurre mediante dos rendijas anulares dispuestas de modo no axial.

20 En otra forma de operar de la invención puede disolverse también la amina como clorhidrato de amina en el líquido iónico y mezclarse con el fosgeno (puro o en solución). En contraste con el método clásico, la mezcla es ejecutada no necesariamente muy rápidamente, puesto que la reacción adicional del isocianato con la amina para dar urea mediante la etapa intermedia del clorhidrato procede muy lentamente. Aquí la reacción puede ser ejecutada preferiblemente a presión reducida. Como reactores pueden emplearse por ejemplo recipientes con agitación con gas o reactores de columnas de burbujas. El cloruro de hidrógeno que surge en la reacción puede ser descargado aquí de modo continuo del proceso.

25 En otra forma de operar del método acorde con la invención, para la producción se emplea la solución de fosgeno que contiene fosgeno, la cual es recirculada de la reacción y contiene aún cloruro de hidrógeno. En esta forma de operar puede omitirse de la etapa del método correspondiente al estado de la técnica, la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno después de la producción de los isocianatos.

30 La cantidad empleada para el método acorde con la invención del líquido iónico utilizado como solvente está en general en 10 a 1000 % en peso, preferiblemente 50 a 500 % en peso, más preferiblemente 100 a 400 % en peso, referido a la cantidad empleada de amina.

35 Después de la reacción se separa, preferiblemente por medio de separación sencilla de fases, dado el caso con adición de otro solvente, la mezcla de sustancias en isocianato, solvente y fase gaseosa (de fosgeno y cloruro de hidrógeno). Pequeñas cantidades de isocianato, que permanecen en el líquido iónico, pueden en caso de ser necesario, separadas por medio de extracción adicional o también cristalización desde el líquido iónico. El isocianato puede ser liberado de los productos secundarios mediante los métodos comunes de purificación. Fosgeno y cloruro de hidrógeno pueden ser separados uno de otro por ejemplo mediante destilación.

El líquido iónico separado puede ser recirculado a continuación nuevamente como solvente.

40 Mediante el empleo acorde con la invención de líquidos iónicos se previene la formación de materia sólida y se economiza de este modo el costo en equipos para el control de sólidos. Además, los clorhidratos de amina formados reaccionan rápidamente con el fosgeno. Además es posible la conducción de la reacción a presiones y/o temperaturas reducidas. De aquí resulta un menor *hold up* de fosgeno, mayor RZA y mejores selectividades.

La invención debería ser descrita en mayor detalle en los siguientes ejemplos.

#### **Ejemplo 1: Producción de MDI en monoclorobenceno (MCB)**

45 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador, termómetro interior, tubo de conducción sumergido para el fosgeno y conducción calentada para el ingreso se colocaron 75 g de MCB. Se saturó a 120 °C con fosgeno. Dentro de 1 h se dosificó con otra conducción de fosgeno una solución de MDA en MCB (50 g de MDA en 90 g de MCB). Después de haber ocurrido la reacción se hizo arrastre con nitrógeno hasta que estaba libre de fosgeno.

En la descarga cruda que contenía materia sólida (aproximadamente 60 % en peso, análisis elemental intenso de clorhidrato de amina) se reconoció una conversión de 44 %.

**Ejemplo 2: Producción de MDI en cloruro de metilimidazolio**

5 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador, termómetro interior, tubo de conducción sumergido para el fosgeno y conducción calentada para el ingreso se colocaron 75 g cloruro de metilimidazolio (MIA-HCl). Se saturó a 130 °C con fosgeno. Dentro de 1 h se dosificó con otra conducción de fosgeno una solución de MDA en MIA-HCl (50 g de MDA en 88 g de MIA-HCl). Después de haber ocurrido la reacción se realizó arrastre con nitrógeno hasta que estaba libre de fosgeno.

En el cromatograma de gases de la descarga cruda homogénea se reconoció la conversión total.

**Ejemplo 3: Producción de MDI en cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio**

10 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador, termómetro interior, tubo de conducción sumergido para el fosgeno y conducción calentada para el ingreso se colocaron 200 g de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-Cl). Se saturó a 120 °C con fosgeno. Dentro de 4 h se dosificó con otra conducción de fosgeno una solución de MDA en BMIM-Cl (50 g de MDA en 100 g de BMIM-Cl). Después de haber ocurrido la reacción se hizo arrastre con nitrógeno hasta que estaba libre de fosgeno.

En el cromatograma de gases de la descarga cruda homogénea se reconoció la conversión total.

**15 Ejemplo 4: Producción de HDI en cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio**

20 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador, termómetro interior, tubo de conducción sumergido para el fosgeno y conducción calentada para el ingreso se colocaron 200 g de cloruro de butil-metilimidazolio- (BMIM-Cl). Se saturó a 120 °C con fosgeno. Dentro de 3 h se dosificó con otra conducción de fosgeno una solución de HDA en BMIM-Cl (65 g de HDA en 100 g de BMIM-Cl). Después de haber ocurrido la reacción se hizo arrastre con nitrógeno hasta que estaba libre de fosgeno.

En el cromatograma de gases de la descarga cruda homogénea se reconoció la conversión total.

**Ejemplo 5: Producción de MDI en cloruro de metilimidazolio x HCl**

25 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador, termómetro interior, tubo de conducción sumergido para el fosgeno y conducción calentada para el ingreso se colocaron 75 g de cloruro de metilimidazolio (MIA-HCl). Se saturó a 120 °C con cloruro de hidrógeno gaseoso. A continuación se saturó a 120 °C con fosgeno. Dentro de 1 h se dosificó con otra conducción de fosgeno una solución de MDA en MIA-HCl, la cual había sido saturada a temperatura ambiente con HCl gaseoso, (50 g de MDA en 88 g de MIA x 1.8 HCl). Después de haber ocurrido la reacción se hizo arrastre con nitrógeno hasta que estaba libre de fosgeno.

En el cromatograma de gases de la descarga cruda homogénea se reconoció la conversión total.

**30 Ejemplo 6: Producción de MDI en cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio x HCl**

35 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador, termómetro interior, tubo de conducción sumergido para el fosgeno y conducción calentada para el ingreso se colocaron 75 g de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-Cl). Se saturó a 120 °C con cloruro de hidrógeno gaseoso. A continuación se saturó a 120 °C con fosgeno. Dentro de 1 h se dosificó con una conducción de fosgeno una solución de MDA en EMIM-Cl, la cual había sido saturada a temperatura ambiente con HCl gaseoso, (50 g de MDA en 93 g de EMIM-Cl x 1.3 HCl). Después de haber ocurrido la reacción se hizo arrastre con nitrógeno hasta que estaba libre de fosgeno. En el cromatograma de gases de la descarga cruda homogénea se reconoció la conversión total.

**Ejemplo 7: Producción de MDI en cloruro de etilmetilimidazolio**

40 En un autoclave a presión de 400 ml se colocaron 2,0 g de MDAXHCl en 100,5 g EMIM Cl (cloruro de etilmetilimidazolio). Esta solución se dosificaron 7,2 g de fosgeno a 120 °C. La fosgenación tuvo lugar bajo la presión propia del sistema de reacción a la temperatura de reacción

Tiempo s	Ejemplo 7 rendimiento %	Ejemplo 8 rendimiento %
39	34	28
58	57	34
86	84	38

**Ejemplo 8: Producción de MDI en monoclorobenceno**

- 5 En un autoclave a presión de 400 ml se colocaron 2,0 g de MDAXHCl en 100 g de monoclorobenceno. A esta solución se dosificaron 7,5 g de fosgeno a 120 °C. La fosgenación tuvo lugar bajo la presión propia del sistema de reacción a la temperatura de reacción.

## REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de poliisocianatos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno en presencia de un solvente, **caracterizado porque** como solventes se emplean solventes iónicos que exhiben por lo menos un catión y por lo menos un anión, y el catión del solvente iónico es orgánico, donde el catión del solvente iónico es elegido de entre el grupo que consiste en cationes amonio cuaternario, cationes fosfonio, cationes imidazolio, cationes H-pirazolio, iones piridazinio, iones pirimidinio, iones pirazinio, cationes pirolidinio, cationes guadinio, cationes de cinco a por lo menos seis miembros, que contienen por lo menos un átomo de fósforo o azufre, contienen por lo menos un átomo de fósforo o azufre y el catión 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio así como el catión 1,8-diazabicyclo[4.3.0]non-5-enio así como oligómeros y polímeros que contienen estos cationes.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catión es elegido de entre el grupo que incluye 1,2,3-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,3,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,3-dibutil-2-metilimidazolio, 1,3-dibutilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-bencil-3-metilimidazolio, 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1-butil-2-etil-5-metilimidazolio, 1-butil-2-etilimidazolio, 1-butil-2-metilimidazolio, 1-butil-3,4,5-trimetilimidazolio, 1-butil-3,4-dimetilimidazolio, 1-butil-3-etilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-butil-4-metilimidazolio, 1-butilimidazolio, 1-decil-3-metilimidazolio, 1-dodecil-3-metilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-hexadecil-2,3-dimetilimidazolio, 1-hexadecil-3-metilimidazolio, 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-metil-2-etilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, 1-fenilpropil-3-metilimidazolio, 1-propil-2,3-dimetilimidazolio, 1-tetradecil-3-metilimidazolio, 2,3-dimetilimidazolio, 2-etil-3,4-dimetilimidazolio, 3,4-dimetilimidazolio, 1,2-dimetilpiridinio, 1-butil-2-etil-6-metilpiridinio, 1-butil-2-etilpiridinio, 1-butil-2-metilpiridinio, 1-butil-3,4-dimetilpiridinio, 1-butil-3,5-dimetilpiridinio, 1-butil-3-etilpiridinio, 1-butil-3-metilpiridinio, 1-butil-4-metilpiridinio, 1-butilpiridinio, 1-etilpiridinio, 1-hexil-3-metilpiridinio, 1-hexil-4-metilpiridinio, 1-hexilpiridinio, 1-metilpiridinio, 1-octilpiridinio, 2-etil-1,6-dimetilpiridinio, 2-etil-1-metilpiridinio, 4-metil-1-octilpiridinio, 1,1-dimetilpirrolidinio, 1-butil-1-etilpirrolidinio, 1-butil-1-metilpirrolidinio, 1-etil-1-metilpirrolidinio, 1-etil-3-metilpirrolidinio, 1-hexil-1-metilpirrolidinio, 1-octil-1-metilpirrolidinio, guanidinio, hexametilguanidinio, N,N,N',N'-tetrametil-N"-etilguanidinio, N-pentametil-N-isopropilguanidinio, N-pentametil-N-propilguanidinio, benciltrifenilfosfonio, tetrabutilfosfonio, trihexil(tetradecil)-fosfonio, tri-iso-butil(metil)fosfonio, butiltrimetilamonio, metiltrioctilamonio, octiltrimetilamonio, tetrabutilamonio, tetraetilamonio, tetrametilamonio, tributimetilamonio.
3. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catión es elegido de entre el grupo que incluye 1,2,3-trimetilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1-butil-2-metilimidazolio, 1-butil-4-metilimidazolio, 1,3-dietilimidazolio, 1-bencil-3-metilimidazolio, 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1-butil-2-metilimidazolio, 1-butil-3-etilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-butilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-metil-2-etilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metilimidazolio, 1-decil-3-metilimidazolio, 1-dodecil-3-metilimidazolio, 1-butil-4-metilpiridinio, 1-butilpiridinio, 1-etilpiridinio, 1-hexilpiridinio, 1-butil-1-etilpirrolidinio, 1-butil-1-metilpirrolidinio, 1-etil-1-metilpirrolidinio, 1-hexil-1-metilpirrolidinio, guanidinio, N,N,N',N'-tetrametil-N"-etilguanidinio, benciltrifenilfosfonio, tetrabutilfosfonio, butiltrimetilamonio, metiltrioctilamonio, tetrabutilamonio, tributimetilamonio.
4. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catión es elegido de entre el grupo que incluye 1,2,3-trimetilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-butilimidazolio, 1-metilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-4-metilpiridinio, 1-butilpiridinio, metiltrioctilamonio, octiltrimetilamonio.
5. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el anión es elegido de entre el grupo que incluye halogenuros o bien compuestos que contienen halógenos, sulfatos, sulfitos y sulfonatos, fosfatos, fosfitos, fosfonitos y fosfinitos, ácidos carboxílicos, boratos, boronatos, carbonatos y ésteres de ácido carbónico, silicatos y ésteres de ácido silícico, sales de alquil- o bien arilsilano, carboximidias, bis(sulfonil)imidias y sulfonilimidias, alcóxidos y arilóxidos así como iones metálicos complejos.
6. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el anión es elegido de entre el grupo que incluye acetato, bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato, bis(malonato)borato, bis(oxalato)borato, bis(pentafluoroetil)fosfinato, bis(ftalato)borato, bis(salicilato)borato, bis(trifluorometansulfanil)imidato, bis(trifluorometansulfonil)metano, bis(trifluorometil)imidato, borato, bromuro, bromoaluminato, carbonato, cloruro, cloroaluminato, decilbencenosulfonato, diclorocuprato, dicianamida, didecilbencenosulfonato, didodecilbencenosulfonato, dietilfosfato, dihidrogenofosfato, dodecilbencenosulfonato, etilsulfato, etilsulfonato, fluoruro, hexafluorofosfato, hidrogenocarbonato, hidrogenofosfato, hidrogenosulfato, hidrogenosulfito, yoduro, metilsulfato, metilsulfonato, nitrato, nitrito, fosfato, sulfato, sulfito, tetracianoborato, tetrafluoroborato, tetrakis(hidrogenosulfato)borato, tetrakis(metilsulfonato)borato, tiocianato, tosilo, triclorozincato, trifluoroacetato, trifluorometilsulfonato, tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, tris (nonafluorobutil)trifluorofosfato, tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, tris(pentafluoroetilsulfonil)trifluorofosfat.
7. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el anión es elegido de entre el grupo que incluye bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato, bis(malonato)borato, bis(oxalato)borato, bis(ftalato)borato, bis(trifluorometansulfonil)

imidato, borato, cloruro, cloroaluminato, decilbencenosulfonato, didecilbencenosulfonato, didodecilbencenosulfonato, dihidrogenofosfato, dodecilbencenosulfonato, etilsulfato, etilsulfonato, hidrogenosulfato, metilsulfato, metilsulfonato, fosfato, sulfato, tetrakis(metilsulfonato)borato, tosilato, triclorozincato.

5 8. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el anión es elegido de entre el grupo que incluye cloruro, cloroaluminato, etilsulfato, metilsulfato, metilsulfonato, sulfato, tosilato.

9. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el líquido no iónico es elegido de entre el grupo que incluye cloruro de 1,2,3-trimetilimidazolio, cloruro de 1,2-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cloruro de 1-butilpiridinio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de octiltrimetilamonio, 1,2,3-trimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1,2-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-4-metilpiridiniotetracloroaluminato, 1-butilpiridiniotetracloroaluminato, metiltrioctilamoniotetracloroaluminato, octiltrimetilamoniotetracloroaluminato, 1,2,3-trimetilimidazolioetilsulfato, 1,2-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-butil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-etil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-butilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, octiltrimetilamonioetilsulfato, 1,2,3-trimetilimidazoliometilsulfato, 1,2-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinometilsulfato, 1-butilpiridinometilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, octiltrimetilamonioetilsulfato, 1,2,3-trimetilimidazoliometilsulfonato, 1,2-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-4-metilpiridinometilsulfonato, 1-butilpiridinometilsulfonato, metiltrioctilamonioetilsulfonato, octiltrimetilamonioetilsulfonato, 1,2,3-trimetilimidazoliosulfato, 1,2-dimetilimidazoliosulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliosulfato, 1-butil-3-metilimidazoliosulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliosulfato, 1-etil-3-metilimidazoliosulfato, 1-butil-4-metilpiridiniosulfato, 1-butilpiridiniosulfato, metiltrioctilamoniosulfato, octiltrimetilamoniosulfato, 1,2,3-trimetilimidazoliosilato, 1,2-dimetilimidazoliosilato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliosilato, 1-butil-3-metilimidazoliosilato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliosilato, 1-etil-3-metilimidazoliosilato, 1-butil-4-metilpiridiniosilato, 1-butilpiridiniosilato, metiltrioctilamoniosilato, octiltrimetilamoniosilato.

10. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el líquido iónico es elegido de entre el grupo que incluye cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cloruro de 1-metilpiridinio, cloruro de metiltrioctilamonio, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-4-metilpiridiniotetracloroaluminato, metiltrioctilamoniotetracloroaluminato, 1-butil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-butil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-etil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-metilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinometilsulfato, 1-metilpiridinometilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-4-metilpiridinometilsulfonato, 1-metilpiridinometilsulfonato, metiltrioctilamonioetilsulfonato.

11. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el líquido iónico es elegido de entre el grupo que incluye cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cloruro de metiltrioctilamonio, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-etil-3-metilimidazoliotetracloroaluminato, 1-butil-4-metilpiridiniotetracloroaluminato, metiltrioctilamoniotetracloroaluminato, 1-butil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-butil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazolioetilsulfato, 1-etil-3-metilimidazolioetilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinioetilsulfato, 1-metilpiridinioetilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato, 1-butil-4-metilpiridinometilsulfato, 1-metilpiridinometilsulfato, metiltrioctilamonioetilsulfato, 1-butil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-2,3-dimetilimidazoliometilsulfonato, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfonato, 1-butil-4-metilpiridinometilsulfonato, 1-metilpiridinometilsulfonato, metiltrioctilamonioetilsulfonato.

12. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el líquido iónico es elegido de entre el grupo que incluye cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cloruro de 1-butilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio.

13. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la amina está presente disuelta en el líquido iónico como clorhidrato de amina.

14. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el líquido iónico es empleado en la mezcla con cloruro de hidrógeno.

15. Método según la reivindicación 14, **caracterizado porque** la relación de cloruro de hidrógeno a líquido iónico es superior a 0 a 400 % molar.

5 16. Método según la reivindicación 14, **caracterizado porque** la relación de cloruro de hidrógeno a líquido iónico es 5 a 300 % molar.

17. Método según la reivindicación 14, **caracterizado porque** la relación de cloruro de hidrógeno a líquido iónico es 10 a 150 % molar.