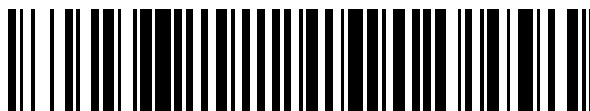


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 151**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 15/00 (2006.01)

C09K 5/08 (2006.01)

C09K 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2005 E 05745086 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 1753837**

54 Título: **Uso de pares de sustancia de trabajo para bombas de calor de absorción, máquinas frigoríficas de absorción y transformadores de calor**

30 Prioridad:

21.05.2004 DE 102004024967

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

17.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOESMANN, ANDREAS y
SCHUBERT, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 401 151 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

5 Uso de pares de sustancia de trabajo para bombas de calor de absorción, máquinas frigoríficas de absorción y transformadores de calor

La presente invención se refiere a véanse 1a - 1b.

10 Los circuitos de absorción ofrecen en principio posibilidades excelentes para el aprovechamiento energético racional en el calentamiento y enfriamiento así como en la recuperación de calor, siendo necesario sólo una utilización mínima de energía eléctrica de alta calidad para hacer funcionar bombas de líquidos.

15 Usos especialmente útiles y prometedores de esta técnica se encuentra en la climatización de edificios por medio de energías regenerativas tales como energía solar o geotermia y en el aprovechamiento o la recuperación de calor de escape de una pluralidad de procesos técnicos.

Pueden diferenciarse dos variantes de circuitos:

20 1. bombas de calor de absorción (AWP, del alemán *Absorptionswärmepumpen*) y máquinas frigoríficas de absorción (AKM, del alemán *Absorptionskältemaschinen*). En esta variante de procedimiento se suministra calor a un nivel de temperatura elevado (calor de accionamiento) al proceso cíclico, se emite calor a un nivel de temperatura medio (calor de calentamiento) y se toma calor del entorno en el caso de un nivel de temperatura bajo (enfriamiento del entorno). Las AWP y AKM se diferencian sólo por los diferentes niveles de temperatura a los que se toma calor del entorno y por consiguiente se produce un enfriamiento en el entorno, es decir se genera "frío".

25 2. Transformador de calor de absorción (AWT). En esta variante de procedimiento se acopla un calor que se produce a un nivel de temperatura medio en el proceso cíclico, transformándose una parte del mismo a un nivel de temperatura superior y emitirse como calor útil. La otra parte del calor suministrado se emite en un nivel de temperatura al entorno.

30 Los niveles de temperatura típicos para procesos de absorción pueden calcularse de la siguiente manera:

- temperatura superior 80 - 150°C

35 - temperatura media 50 - 80°C

- temperatura inferior -20 - 20°C (temperaturas inferiores a los 0°C sólo en el caso de los AWP).

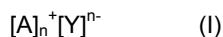
40 Los procesos de absorción para la transformación de calor se conocen desde hace más de 100 años y se han realizado a nivel industrial (por ejemplo documentos US 3.638.452, US 3.626.716, DE 101 003 95). A pesar de ello no se ha conseguido hasta la fecha el éxito para esta técnica, aunque el uso de un par de sustancia de trabajo, que contiene

A) una sustancia de trabajo, seleccionada de agua, metanol o amoníaco

45 B) al menos un líquido iónico,

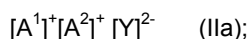
siendo el líquido iónico una sal de fórmulas generales I, I o III

B1)



55 en la que n representa 1, 2, 3 ó 4, $[A]^+$ representa un catión de amonio cuaternario, un catión de oxonio, un catión de sulfonio o un catión de fosfonio e $[Y]^{n-}$ representa un anión mono-, di-, tri- o tetravalente;

B2) sales mixtas de fórmulas generales (II)



o



en las que $[A^1]^+$ $[A^2]^+$ $[A^3]^+$ y $[A^4]^+$ se seleccionan independientemente entre sí de los grupos mencionados para $[A]^+$ e

$[Y]^{n-}$ tiene el significado mencionado en B1); o

B3) sales mixtas de fórmulas generales (III)

5 $[A^+]^+[A^{2+}]^+[A^{3+}]^+[M^{1+}]^+ [Y]^{4-}$ (IIIa);

$[A^{1+}]^+[A^{2+}]^+[M^{1+}]^+[M^{2+}]^+ [Y]^{4-}$ (IIIb);

$[A^{1+}]^+[M^{1+}]^+[M^{2+}]^+[M^{3+}]^+ [Y]^{4-}$ (IIIc);

10 $[A^{1+}]^+[A^{2+}]^+[M^{1+}]^+ [Y]^{3-}$ (III d);

$[A^{1+}]^+[M^{1+}]^+[M^{2+}]^+ [Y]^{3-}$ (III e);

15 $[A^{1+}]^+[M^{1+}]^+ [Y]^{2-}$ (III f);

$[A^{1+}]^+[A^{2+}]^+[M^{4+}]^{2+} [Y]^{4-}$ (III g);

$[A^{1+}]^+[M^{1+}]^+[M^{4+}]^{2+} [Y]^{4-}$ (III h);

20 $[A^{1+}]^+[M^{5+}]^{3+} [Y]^{4-}$ (III i);

o

25 $[A^{1+}]^+[M^{4+}]^{2+} [Y]^{3-}$ (III j)

en las que $[A^{1+}]^+$, $[A^{2+}]^+$ y $[A^{3+}]^+$ se seleccionan independientemente entre sí de los grupos mencionados para $[A]^+$, $[Y]^{n-}$ tiene el significado mencionado en B1) y $[M^{1+}]^+$, $[M^{2+}]^+$, $[M^{3+}]^+$ significan cationes metálicos monovalentes, $[M^{4+}]^{2+}$ cationes metálicos bivalentes y $[M^{5+}]^{3+}$ cationes metálicos trivalentes;

30 o mezclas de los mismos

en bombas de calor de absorción, máquinas frigoríficas de absorción y transformadores de calor basados en absorción precisamente como consecuencia de la creciente discusión de la problemática de la energía y del clima se busca de manera reforzada según métodos útiles del insumo energético racional.

35 El motivo principal para ello es la ausencia de pares de sustancia de trabajo (sustancia de trabajo fácilmente volátil – medio de absorción) eficaces desde el punto de vista técnico, inofensivos y con seguridad de funcionamiento para este tipo de procesos.

40 En una pluralidad de trabajos de investigación se han estudiado experimentalmente una y otra vez nuevos posibles pares de sustancia de trabajo así como se han modelizado y simulado procesos con los datos de mezcla determinados (véanse para ello D. Seher, Forschungsberichte des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins, n.º 16, 1985; R. Hengerer, Dissertation Universität Stuttgart, 1991; A.O. Genssle, Fortschritt-Berichte VDI, serie 19, n.º 130, VDI Verlag 2001; A.D. Lucas *et al.*, Int. Journal of Refrigeration 27 (2004) 324 - 330).

Los criterios para pares de sustancia de trabajo óptimos para bombas de calor de absorción, máquinas frigoríficas de absorción y transformadores de calor pueden formularse según la bibliografía mencionada anteriormente de la siguiente manera:

- 50 - no tóxico y no explosivo
- resistencia química hasta aproximadamente 150°C
- 55 - elevada entalpía de evaporación del agente de trabajo, tal como por ejemplo agua
- elevada solubilidad del agente de trabajo en el medio de absorción
- clara reducción de la presión de vapor del agente de trabajo al disolverlo en el medio de absorción
- 60 - presión de vapor muy reducida del medio de absorción
- miscibilidad lo más completa posible del agente de trabajo y del medio de absorción
- 65 - buena conductividad térmica del agente de trabajo y del medio de absorción

- viscosidad reducida del medio de absorción y de la mezcla de agente de trabajo y medio de absorción

- ni el agente de trabajo ni el medio de absorción pueden ser corrosivos.

5 Para el funcionamiento práctico de instalaciones de absorción hasta la fecha sólo han tenido éxito en última instancia dos sistemas de sustancias (pares de sustancia de trabajo), concretamente bromuro de litio - agua tal como se da a conocer en el documento EP 0012856, y amoniaco - agua, usándose este último principalmente en AKM. Todos los pares de sustancias con componentes orgánicos estudiados hasta la fecha se descartaron por motivos técnicos, ecológicos o relevantes para la seguridad. El documento DE 3623680 da a conocer otro medio de absorción no iónico.

10 Sin embargo, los dos sistemas de sustancias usados principalmente tienen también desventajas graves.

15 Así en el circuito de absorción en el caso del sistema de sustancias amoniaco-agua debido a la volatilidad del medio de absorción agua es necesario un rectificador para la separación casi completa de ambas sustancias, que reduce la eficacia global del proceso. Además la presión necesaria para condensar el amoniaco es relativamente elevada, de modo que la instalación debe diseñarse correspondientemente de manera estable a la presión.

20 El par de sustancia de trabajo bromuro de litio - agua presenta, como todos los sistemas que contienen sales inorgánicas, una laguna de miscibilidad marcada. En el caso de niveles de temperatura inferiores demasiado bajos la sal puede cristalizar a partir de la disolución y dañar la instalación mediante la obstrucción de conductos, válvulas y bombas. Para evitar este caso, sólo se toma poca agua de la disolución, para no aumentar demasiado la concentración del bromuro de litio. De este modo disminuye la amplitud de emisión de gas y reduce de este modo la eficacia de la instalación. Además de este efecto el rendimiento del aparato se reduce adicionalmente porque debe transportarse y enfriarse relativamente mucha agua como disolvente para el medio de absorción entre el eyector y el absorbedor. Además la disolución acuosa concentrada de bromuro de litio es muy corrosiva a temperaturas elevadas, lo que obliga al uso de materiales de construcción especiales. A.D. Lucas *et al.* (Int. Journal of Refrigeration 27 (2004) 324 - 330) proponen por tanto el uso de una mezcla de sales de bromuro de litio y formiato de potasio para reducir este problema. Sin embargo, con esto sólo pueden reducirse dichos problemas en unos límites estrechos. Este sistema tampoco ha tenido éxito en la práctica.

25 Las desventajas de los pares de sustancia de trabajo estudiados hasta la fecha consisten esencialmente en una absorción escasa de la sustancia de trabajo en el medio de absorción, en la miscibilidad incompleta de la sustancia de trabajo con el medio de absorción y la volatilidad del medio de absorción. Además, en muchos casos se producen fuertes fenómenos de corrosión en los materiales de construcción, lo que dificulta la utilización de estos pares de sustancia de trabajo.

35 Por Proceedings of Solar Forum 2001, Solar Energy; The Power to choose 21-25 de abril de 2001 Washington DC – se conoce que los líquidos iónicos se usan como acumuladores de calor o para el transporte de calor. Pure Appl. Chem., vol. 72, págs. 1391-1398, 2000 da a conocer mezclas de líquidos iónicos con agua.

40 El objetivo de la presente invención era encontrar pares de sustancia de trabajo, que fueran adecuados para su uso en bombas de calor de absorción, máquinas frigoríficas de absorción y/o transformadores de calor y no presentaran dichas desventajas.

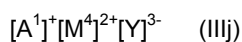
45 Además, el objetivo era encontrar un medio de absorción que presentara una presión de vapor suficientemente reducida para evitar problemas de separación de sustancias, que fuera estable a las temperaturas esperadas, que fuera miscible de manera ilimitada con la sustancia de trabajo tal como por ejemplo agua o amoniaco, así como que pueda absorberla de manera adecuada. Además es ventajoso encontrar un medio de absorción que sea líquido en todo el intervalo de temperatura considerado, para evitar por consiguiente problemas de cristalización así como poder extraer y aprovechar toda la sustancia de trabajo, tal como por ejemplo agua o amoniaco, presente en el medio de absorción.

50 Desde finales de los años cuarenta se conocen líquidos iónicos (en inglés "*ionic liquids*"). A este respecto se trata preferiblemente de masas fundidas de sal líquidas a temperatura ambiente y temperaturas inferiores a temperatura ambiente, que representan una clase novedosa de disolventes con carácter iónico no molecular. Una definición habitual de líquidos iónicos con delimitación con respecto a las masas fundidas de sal conocidas es un punto de fusión inferior a 80°C. Otros pasajes mencionan en este caso un punto de fusión inferior a temperatura ambiente. En el marco de esta solicitud deben entenderse por líquidos iónicos aquellas sales que tienen en estado puro un punto de fusión inferior a 80°C, preferiblemente inferior a temperatura ambiente.

55 Combinaciones de catión/anión típicas que conducen a líquidos iónicos son por ejemplo dialquilimidazolio, piridinio, amonio y fosfonio con halogenuro, tetrafluoroborato, metilsulfato. Además son concebibles muchas más combinaciones de cationes y aniones, que conducen a sales con bajo punto de fusión.

65 Esta clase de sustancias se caracteriza por las siguientes propiedades:

- buenas propiedades de disolución para muchas sustancias
 - prácticamente ninguna presión de vapor (de este modo ninguna formación de azeótropos)
 - incombustibilidad
 - mayor intervalo de estado líquido de desde -60°C hasta 400°.
- 10 Resúmenes con respecto a los líquidos iónicos, su producción, propiedades y uso se encuentran por ejemplo en: ionic Liquids in Synthesis, P. Wasserscheid, T. Welton (eds.), Wiley; Green Industrial Applications on ionic Liquids (NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry, 92); Ionic Liquids "Industrial Applications for Green Chemistry" (ACS Symposium Series, 818) de Robin D. Rogers (editor).
- 15 Se encontró ahora el uso definido anteriormente.
- El par de sustancia de trabajo, contiene
- A) una sustancia de trabajo; seleccionada de agua, metanol o amoniacó
- B) un líquido iónico.
- Líquidos iónicos en el sentido de las presentes invenciones son sales de fórmula general I, II, III
- 25 B1)
- $$[A]_n^+ [Y]^{n-} \quad (I)$$
- en la que n representa 1, 2, 3 ó 4, $[A]^+$ representa un catión de amonio cuaternario, un catión de oxonio, un catión de sulfonio o un catión de fosfonio e $[Y]^{n-}$ representa un anión mono-, di-, tri- o tetravalente;
- B2) sales mixtas de fórmulas generales (II)
- $$[A^1]^+[A^2]^+[Y]^{2-} \quad (IIa);$$
- $$[A^1]^+[A^2]^+[A^3]^+[Y]^{3-} \quad (IIb);$$
- o
- $$[A^1]^+[A^2]^+[A^3]^+[A^4]^+[Y]^{4-} \quad (IIc),$$
- en las que $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ y $[A^4]^+$ se seleccionan independientemente entre sí de los grupos mencionados para $[A]^+$ e $[Y]^{n-}$ tiene el significado mencionado en B1); o
- B3) sales mixtas de fórmulas generales (III)
- $$[A^1]^+[A^2]^+[A^3]^+[M^1]^+[Y]^{4-} \quad (IIIa);$$
- $$[A^1]^+[A^2]^+[M^1]^+[M^2]^+[Y]^{4-} \quad (IIIb);$$
- $$[A^1]^+[M^1]^+[M^2]^+[M^3]^+[Y]^{4-} \quad (IIIc);$$
- $$[A^1]^+[A^2]^+[M^1]^+[Y]^{3-} \quad (IIId);$$
- $$[A^1]^+[M^1]^+[M^2]^+[Y]^{3-} \quad (IIIe);$$
- $$[A^1]^+[M^1]^+[Y]^{2-} \quad (IIIff);$$
- $$[A^1]^+[A^2]^+[M^4]^{2+}+[Y]^{4-} \quad (IIIgg);$$
- $$[A^1]^+[M^1]^+[M^4]^{2+}+[Y]^{4-} \quad (IIIhh);$$
- $$[A^1]^+[M^5]^{3+}+[Y]^{4-} \quad (IIIii);$$
- o



en las que $[A^{1+}]$, $[A^{2+}]$ y $[A^{3+}]$ se seleccionan independientemente entre sí de los grupos mencionados para $[A]^+$, $[Y]^{n-}$ tiene el significado mencionado en B1) y $[M^{1+}]$, $[M^{2+}]$, $[M^{3+}]$ significan cationes metálicos monovalentes, $[M^{4+2+}]$ cationes metálicos bivalentes y $[M^{5+3+}]$ cationes metálicos trivalentes;

o mezclas de los mismos;

que tienen un punto de fusión de $\leq 180^\circ\text{C}$.

Sustancias de trabajo en el sentido de la presente invención son agua, metanol o amoníaco, en particular amoníaco.

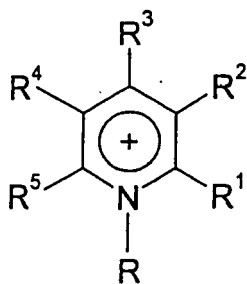
Preferiblemente los líquidos iónicos tienen un punto de fusión $\leq 150^\circ\text{C}$; en particular $\leq 80^\circ\text{C}$.

En una forma de realización preferida adicional los líquidos iónicos tienen un punto de fusión en el intervalo de desde -50°C hasta 150°C , en particular en un intervalo de desde -20°C hasta 120°C .

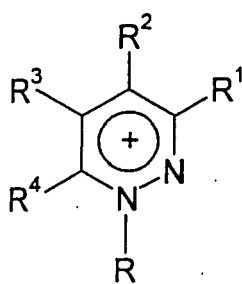
En una forma de realización preferida adicional los líquidos iónicos tienen un punto de fusión $\leq 80^\circ\text{C}$, en particular \leq temperatura ambiente.

Se prefieren además líquidos iónicos en los que el catión $[A]^+$ es preferiblemente un catión de amonio cuaternario, que contiene generalmente de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3 y especialmente preferible de 1 a 2 átomos de nitrógeno.

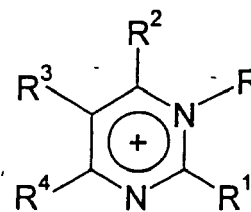
Cationes adecuados son por ejemplo los cationes de fórmulas generales (IVa) a (IVw)



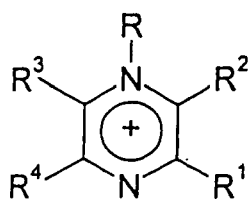
(IVa)



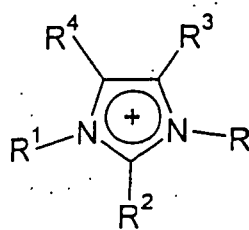
(IVb)



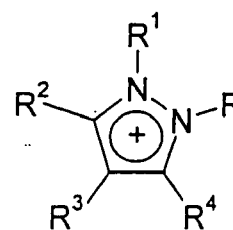
(IVc)



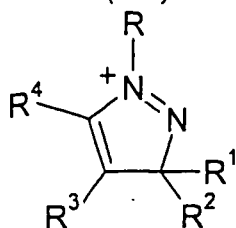
(IVd)



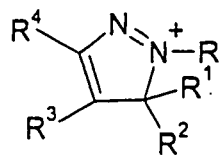
(IVe)



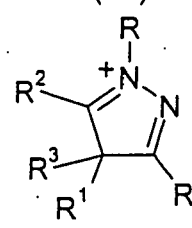
(IVf)



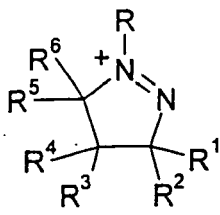
(IVg)



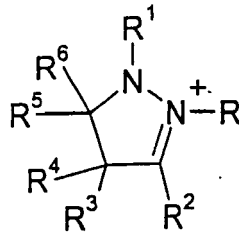
(IVg')



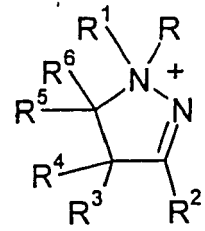
(IVh)



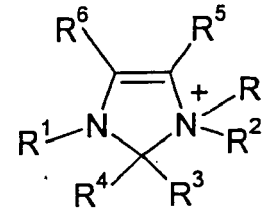
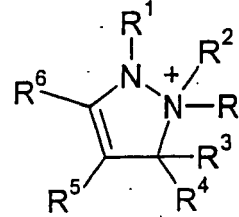
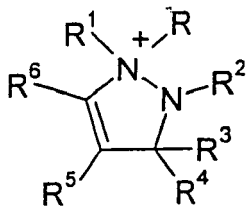
(IVi)



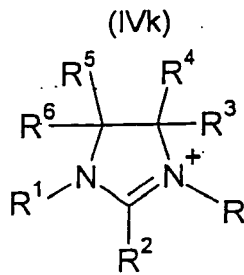
(IVj)



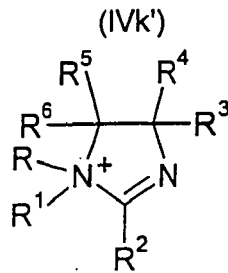
(IVj')



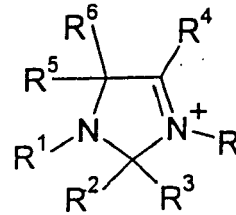
(IVl)



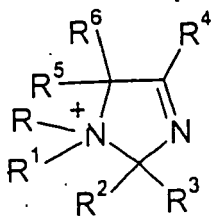
(IVm)



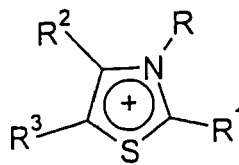
(IVm')



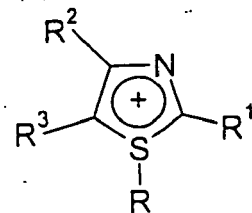
(IVn)



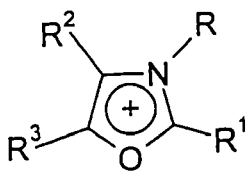
(IVn')



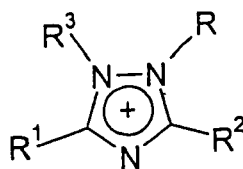
(IVo)



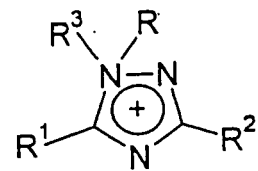
(IVo')



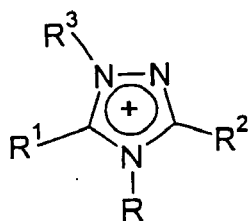
(IVp)



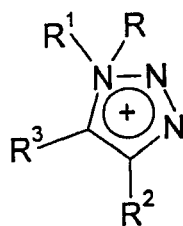
(IVq)



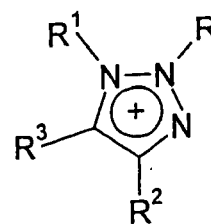
(IVq')



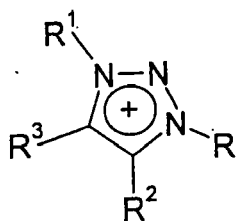
(IVq'')



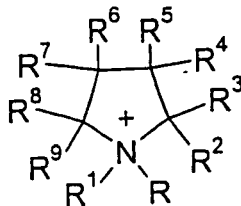
(IVr)



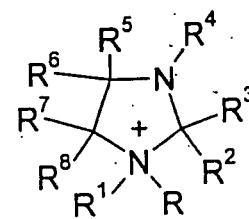
(IVr')



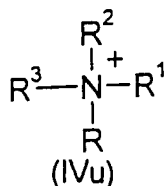
(IVr'')



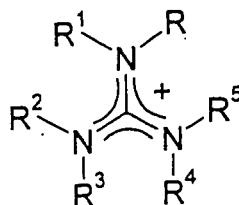
(IVs)



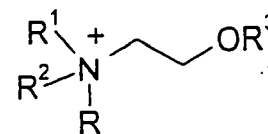
(IVt)



(IVu)



(IVv)

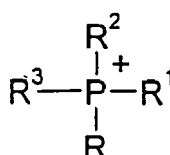


(IVw)

5

así como oligómeros que contienen estas estructuras.

Un catión adecuado adicional es también un catión de fosfonio de fórmula general (IVx)



(IVx)

10

así como oligómeros que contienen esta estructura.

En las fórmulas (IVa) a (IVx) mencionadas anteriormente

15

- el resto R representa un resto orgánico, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático que contiene carbono, no sustituido o sustituido o interrumpido con de 1 a 5 heteroátomos o grupos funcionales, con de 1 a 20 átomos de carbono; y

20

- los restos R¹ a R⁹ representan independientemente entre sí hidrógeno, un grupo sulfo o un resto orgánico, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático que contiene carbono, no sustituido o sustituido o interrumpido con de 1 a 5 heteroátomos o grupos funcionales, con de 1 a 20 átomos de carbono, pudiendo representar los restos R¹ a R⁹, que en las fórmulas (IV) mencionadas anteriormente están unidos a un átomo de carbono (y no a un heteroátomo), adicionalmente también halógeno o un grupo funcional; o

25

dos restos adyacentes de la serie R¹ a R⁹ representan juntos también un resto orgánico, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, alifático, aromático o aralifático que contiene carbono, divalente, no sustituido o sustituido o interrumpido con de 1 a 5 heteroátomos o grupos funcionales, con de 1 a 30 átomos de carbono.

Como heteroátomos se tienen en cuenta en la definición de los R y R¹ a R⁹ principalmente todos los heteroátomos, que pueden sustituir de manera formal un grupo -CH₂-, -CH=, -C≡ o =C=. Si el resto de contiene carbono contiene heteroátomos, entonces es preferido oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silicio. Como grupos preferidos se mencionan en particular -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR'-, -N=, -PR'-, -POR'- y -SiR'₂-, tratándose en el caso de los R' de la parte restante del resto que contiene carbono. A este respecto, los restos R¹ a R⁹ en los casos, en los que éstos están unidos en las fórmulas (IV) mencionadas anteriormente a un átomo de carbono (y no a un heteroátomo), también pueden estar unidos directamente a través del heteroátomo.

Como grupos funcionales se tienen en cuenta principalmente todos los grupos funcionales, que pueden estar unidos a un átomo de carbono o un heteroátomo. Como ejemplos adecuados se mencionan -OH (hidroxilo), =O (en particular como grupo carbonilo), -NH₂ (amino), =NH (imino), -COOH (carboxilo), -CONH₂ (carboxamida), -SO₃H (sulfo) y -CN (ciano). Los grupos funcionales y heteroátomos también pueden ser directamente adyacentes, de modo que también estén comprendidas las combinaciones de varios átomos adyacentes, tal como por ejemplo -O- (éter), -S- (tioéter), -COO- (éster), -CONH- (amida secundaria) o -CONR'- (amida terciaria), por ejemplo di-(alquil C₁-C₄)-amino, alquil C₁-C₄-oxicarbonilo o alquil C₁-C₄-oxilo.

Como halógenos se mencionan flúor, cloro, bromo y yodo.

Preferiblemente el resto R representa

- alquilo C₁ a C₁₈ no ramificado o ramificado, no sustituido o sustituido de una varias veces con hidroxilo, halógeno, fenilo, ciano, alcoxi C₁ a C₆-carbonilo y/o ácido sulfónico, con en total de 1 a 20 átomos de carbono, tal como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo; 2-hidroxietilo, bencilo, 3-fenilpropilo, 2-cianoetilo, 2-(metoxicarbonil)-etilo, 2-(etoxicarbonil)-etilo, 2-(n-butoxicarbonil)-etilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo, nonafluoroisobutilo, undecilfluoropentilo, undecilfluoroisopentilo, 6-hidroxihexilo y ácido propilsulfónico;
- glicoles, butilenglicoles y sus oligómeros con de 1 a 100 unidades y un hidrógeno o un alquilo C₁ a C₈ como grupo terminal, tal como por ejemplo R^AO-(CHR^B-CH₂-O)_p-CHR^B-CH₂- o R^AO-(CH₂CH₂CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂CH₂CH₂O- siendo R^A y R^B preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo y siendo p preferiblemente de 0 a 3, en particular 3-oxabutilo, 3-oxapentilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6-dioxaoctilo, 3,6,9-trioxadecilo, 3,6,9-trioxaundecilo, 3,6,9,12-tetraoxatridecilo y 3,6,9,12-tetraoxatetradecilo;
- vinilo; y
- N,N-di-alquil C₁-C₆-amino, tal como por ejemplo N,N-dimetilamino y N,N-dietilamino.

De manera especialmente preferible el resto R representa alquilo C₁-C₁₈ no ramificado y no sustituido, tal como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, en particular representa metilo, etilo, 1-butilo y 1-octilo así como representa CH₃O-(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂- y CH₃CH₂O-(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂- siendo p igual a de 0 a 3.

Preferiblemente los restos R¹ a R⁹ representan independientemente entre sí

- hidrógeno;
- halógeno;
- un grupo funcional;
- alquilo C₁-C₁₈ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos,
- alquenilo C₂-C₁₈ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, halógeno,

heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos;

- 5 • arilo C₆-C₁₂ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos;
- cicloalquilo C₅-C₁₂ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos;
- 10 • cicloalqueno C₅-C₁₂ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos; o
- un heterociclo de cinco a seis miembros, que contiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos; o

dos restos adyacentes representan juntos

- 20 • un anillo insaturado, saturado o aromático, dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos 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.

En el caso de alquilo C₁ a C₁₈ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-tridecilo, 1-tetradecilo, 1-pentadecilo, 1-hexadecilo, 1-heptadecilo, 1-octadecilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo, bencilo (fenilmetilo), difenilmetilo (benzidrido), trifenilmetilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, α,α -dimetilbencilo, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianoetilo, 2-metoxicarboniletilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di-(metoxicarbonil)-etilo, metoxilo, etoxilo, 35 formilo, 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-hidroxietilo, 2-hidroxiopropilo, 3-hidroxiopropilo, 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-dimeteletilo, 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, 6-etoxihexilo, acetilo, C_qF_{2(q-a)+(1-b)}}H_{2a+b} siendo q igual a de 1 a 30, 0 ≤ a ≤ q y b = 0 ó 1 (por ejemplo CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(q-2)F_{2(q-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅), clorometilo, 2-cloroetilo, tricolorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, metoximetilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxiopropilo, 2-octiloxietilo, 2-metoxiisopropilo, 2-(metoxicarbonil)-etilo, 2-(etoxicarbonil)-etilo, 2-(n-butoxicarbonil)-etilo, butiltioetilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 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-dioxa-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-dioxatetradecilo, 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.

En el caso de alqueno C₂-C₁₈ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos se trata preferiblemente de vinilo, 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo o C_qF_{2(q-a)-(1-b)}}H_{2a-b} siendo q ≤ 30, 0 ≤ a ≤ q y b = 0 ó 1.

En el caso de arilo C₆-C₁₂ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de fenilo, toliilo, xililo, α -naftilo, β -naftilo, 4-difenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, isopropilfenilo, terc-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-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 2,4-dinitrofenilo, 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo, etoximetilfenilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenilo o terc-butiltiofenilo o C₆F_(5-a)H_a con 0 ≤ a ≤ 5.

En el caso de cicloalquilo C₅ a C₁₂ dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquioxilo,

5 halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo, $C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ siendo $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ y $b = 0$ ó 1 así como un sistema bicíclico saturado o insaturado tal como por ejemplo norbornilo o norbornenilo.

10 En el caso de cicloalqueno C_5-C_{12} dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo o $C_qF_{2(q-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ siendo $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ y $b = 0$ ó 1.

15 En el caso de un heterociclo de cinco a seis miembros, que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo o difluoropiridilo.

20 Si dos restos adyacentes forman juntos un anillo insaturado, saturado o aromático, dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos 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, entonces se trata preferiblemente de 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propenileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 1-aza-1,3-propenileno, 1-alquil C_1-C_4 -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.

25 Si los restos mencionados anteriormente contienen átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino sustituidos o no sustituidos, entonces el número de los átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino no está limitado. Por regla general asciende a no más de 5 en el resto, preferiblemente no más de 4 y de manera muy especialmente preferible no más de 3.

30 Si los restos mencionados anteriormente contienen heteroátomos, entonces entre dos heteroátomos por regla general se encuentra al menos un átomo de carbono, preferiblemente al menos dos átomos de carbono.

De manera especialmente preferible los restos R^1 a R^9 representan independientemente entre sí

- hidrógeno;
- 35 • alquilo C_1-C_{18} no ramificado o ramificado, no sustituido o sustituido de una a varias veces con hidroxilo, halógeno, fenilo, ciano, alcoxi C_1-C_6 -carbonilo y/o ácido sulfónico con en total de 1 a 20 átomos de carbono, tal como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo; 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, 2-hidroxietilo, bencilo, 3-fenilpropilo, 2-cianoetilo, 2-(metoxicarbonil)-etilo, 2-(etoxicarbonil)-etilo, 2-(n-butoxicarbonil)-etilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo, nonafluoroisobutilo, undecilfluoropentilo, undecilfluoroisopentilo, 6-hidroxihexilo y ácido propilsulfónico;
- 40 • glicoles, butilenglicoles y sus oligómeros con de 1 a 100 unidades y un hidrógeno o un alquilo C_1-C_8 como grupo terminal, tal como por ejemplo $R^A O-(CHR^B-CH_2-O)_p-CHR^B-CH_2-$ o $R^A O-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ siendo R^A y R^B preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo y p preferiblemente de 0 a 3, en particular 3-oxabutilo, 3-oxapentilo, 3,6-dioxahexilo, 3,6-dioxaoctilo, 3,6,9-trioxadecilo, 3,6,9-trioxaundecilo, 3,6,9,12-tetraoxatridecilo y 3,6,9,12-tetraoxatetradecilo;
- 45 • vinilo; y
- 50 • N,N-di-alquil C_1-C_6 -amino, tal como por ejemplo N,N-dimetilamino y N,N-dietilamino.

60 De manera muy especialmente preferible los restos R^1 a R^9 representan independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_{18} , tal como por ejemplo metilo, etilo, 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-heptilo, 1-octilo, representan fenilo, representan 2-hidroxietilo, representan 2-cianoetilo, representan 2-(metoxicarbonil)etilo, representan 2-(etoxicarbonil)etilo, representan 2-(n-butoxicarbonil)etilo, representan N,N-dimetilamino, representan N,N-dietilamino, representan cloro así como representan $CH_3O-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ y $CH_3CH_2O-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ siendo p igual a de 0 a 3.

65 Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion piridinio (IVa), en el que

- uno de los restos R^1 a R^5 es metilo, etilo o cloro y los restos R^1 a R^5 restantes son hidrógeno;
- R^3 es dimetilamino y los restos R^1 , R^2 , R^4 y R^5 restantes son hidrógeno;
- 5 • todos los restos R^1 a R^5 son hidrógeno;
- R^2 es carboxilo o carboxamida y los restos R^1 , R^2 , R^4 y R^5 restantes son hidrógeno; o
- R^1 y R^2 o R^2 y R^3 son 1,4-buta-1,3-dienileno y los restos R^1 , R^2 , R^4 y R^5 restantes son hidrógeno;

10 y en particular aquél, en el que

- R^1 a R^5 son hidrógeno; o
- 15 • uno de los restos R^1 a R^5 es metilo o etilo y los restos R^1 a R^5 restantes son hidrógeno.

Como iones piridinio (IVa) muy especialmente preferidos se mencionan 1-metilpiridinio, 1-etilpiridinio, 1-(1-butil)piridinio, 1-(1-hexil)piridinio, 1-(1-octil)piridinio, 1-(1-hexil)-piridinio, 1-(1-octil)-piridinio, 1-(1-dodecil)-piridinio, 1-(1-tetradecil)-piridinio, 1-(1-hexadecil)-piridinio, 1,2-dimetilpiridinio, 1-etil-2-metilpiridinio, 1-(1-butil)-2-metilpiridinio, 1-(1-hexil)-2-metilpiridinio, 1-(1-octil)-2-metilpiridinio, 1-(1-dodecil)-2-metilpiridinio, 1-(1-tetradecil)-2-metilpiridinio, 1-(1-hexadecil)-2-metilpiridinio, 1-metil-2-etilpiridinio, 1,2-dietilpiridinio, 1-(1-butil)-2-etilpiridinio, 1-(1-hexil)-2-etilpiridinio, 1-(1-octil)-2-etilpiridinio, 1-(1-dodecil)-2-etilpiridinio, 1-(1-tetradecil)-2-etilpiridinio, 1-(1-hexadecil)-2-etilpiridinio, 1,2-dimetil-5-etilpiridinio, 1,5-dietil-2-metil-piridinio, 1-(1-butil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-hexil)-2-metil-3-etil-piridinio y 1-(1-octil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-dodecil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-tetradecil)-2-metil-3-etil-piridinio y 1-(1-hexadecil)-2-metil-3-etil-piridinio.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion piridazinio (IVb), en el que

- R^1 a R^4 son hidrógeno; o
- 30 • uno de los restos R^1 a R^4 es metilo o etilo y los restos R^1 a R^4 restantes son hidrógeno.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion pirimidinio (IVc), en el que

- 35 • R^1 es hidrógeno, metilo o etilo y R^2 a R^4 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo; o
- R^1 es hidrógeno, metilo o etilo, R^2 y R^4 son metilo y R^3 es hidrógeno.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion pirazinio (IVd), en el que

- 40 • R^1 es hidrógeno, metilo o etilo y R^2 a R^4 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo;
- R^1 es hidrógeno, metilo o etilo, R^2 y R^4 son metilo y R^3 es hidrógeno;
- 45 • R^1 a R^4 son metilo; o
- R^1 a R^4 son metilo o hidrógeno.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion imidazolio (IVe), en el que

- 50 • R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-octilo, 2-hidroxietilo o 2-cianoetilo y R^2 a R^4 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo.

Como iones imidazolio (IVe) muy especialmente preferidos se mencionan 1-metilimidazolio, 1-etilimidazolio, 1-(1-butil)-imidazolio, 1-(1-octil)-imidazolio, 1-(1-dodecil)-imidazolio, 1-(1-tetradecil)-imidazolio, 1-(1-hexadecil)-imidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-etilimidazolio, 1-(1-octil)-3-metilimidazolio, 1-(1-octil)-3-etilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-octilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazolio, 1,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,4-dimetil-3-etilimidazolio, 3-butilimidazolio, 1,4-dimetil-3-octilimidazolio, 1,4,5-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-butilimidazolio y 1,4,5-trimetil-3-octilimidazolio.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion pirazolio (IVf), (IVg) o (IVg'), en el que

- R^1 es hidrógeno, metilo o etilo y R^2 a R^4 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion pirazolio (IVh), en el que

- R^1 a R^4 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion 1-pirazolinio (IVi), en el que

- independientemente entre sí R^1 a R^6 son hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion 2-pirazolinio (IVj'), en el que

- R^1 es hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R^2 a R^6 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion 3-pirazolinio (IVk) o (IVk'), en el que

- R^1 y R^2 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R^3 a R^6 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion imidazolinio (IVl), en el que

- R^1 y R^2 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, 1-butilo o fenilo, R^3 y R^4 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo y R^5 y R^6 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion imidazolinio (IVm) o (IVm'), en el que

- R^1 y R^2 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo y R^3 a R^6 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion imidazolinio (IVn) o (IVn'), en el que

- R^1 a R^3 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo y R^4 a R^6 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion tiazolio (IVo) o (IVo') así como un ion oxazolio (IVp), en el que

- R^1 es hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion 1,2,4-triazolio (IVq), (IVq') o (IVq''), en el que

- R^1 y R^2 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R^3 es hidrógeno, metilo o fenilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion 1,2,3-triazolio (IVr), (IVr') o (IVr''), en el que

- R^1 es hidrógeno, metilo o etilo y R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo, o R^2 y R^3 son juntos 1,4-buta-1,3-dienileno.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion pirrolidinio (IVs), en el que

- R^1 es hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R^2 a R^9 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion imidazolidinio (IVt), en el que

- R^1 y R^4 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R^2 y R^3 así como R^5 a R^8 son independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion amonio (IVu), en el que

- R^1 a R^3 son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{18} ; o
- R^1 a R^3 son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_{18} y R^4 es 2-hidroxietilo; o
- R^1 y R^2 son juntos 1,5-pentileno o 3-oxa-1,5-pentileno y R^3 es alquilo C_1-C_{18} , 2-hidroxietilo o 2-cianoetilo.

10 Como iones amonio (IVu) muy especialmente preferidos se mencionan metil-tri-(1-butil)-amonio, 2-hidroxietilamonio, N,N-dimetilpiridinio y N,N-dimetilmorfolinio.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion guanidinio (IVv), en el que

- 15 • R^1 a R^5 son metilo.

Como ion guanidinio (IVv) muy especialmente preferido se menciona N,N,N',N',N'',N''-hexametilguanidinio.

Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion colinio (IVw), en el que

- 20 • R^1 y R^2 son independientemente entre sí metilo, etilo, 1-butilo o 1-octilo y R^3 es hidrógeno, metilo, etilo, acetilo, $-SO_2OH$ o $-PO(OH)_2$;
- 25 • R^1 es metilo, etilo, 1-butilo o 1-octilo, R^2 es un grupo $-CH_2-CH_2-OR^4-$ y R^3 y R^4 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, acetilo, $-SO_2OH$ o $-PO(OH)_2$; o
- R^1 es un grupo $-CH_2-CH_2-OR^1-$, R^2 es un grupo $-CH_2-CH_2-OR^5-$ y R^3 a R^5 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, acetilo, $-SO_2OH$ o $-PO(OH)_2$.

30 Se prefieren de manera muy especial líquidos iónicos, en los que el catión $[A]^+$ es un ion fosfonio (IVx), en el que

- R^1 a R^3 son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{18} , en particular butilo, isobutilo, 1-hexilo o 1-octilo.

Entre los cationes mencionados anteriormente, se prefieren los iones piridinio (IVa), iones imidazolio (IVe) e iones amonio (IVu), en particular 1-metilpiridinio, 1-etilpiridinio, 1-(1-butil)piridinio, 1-(1-hexil)piridinio, 1-(1-octil)piridinio, 1-(1-hexil)-piridinio, 1-(1-octil)-piridinio, 1-(1-dodecil)-piridinio, 1-(1-tetradecil)-piridinio, 1-(1-hexadecil)-piridinio, 1,2-dimetilpiridinio, 1-etil-2-metilpiridinio, 1-(1-butil)-2-metilpiridinio, 1-(1-hexil)-2-metilpiridinio, 1-(1-octil)-2-metilpiridinio, 1-(1-dodecil)-2-metilpiridinio, 1-(1-tetradecil)-2-metilpiridinio, 1-(1-hexadecil)-2-metilpiridinio, 1-metil-2-etilpiridinio, 1,2-dietilpiridinio, 1-(1-butil)-2-etilpiridinio, 1-(1-hexil)-2-etilpiridinio, 1-(1-octil)-2-etilpiridinio, 1-(1-dodecil)-2-etilpiridinio, 1-(1-tetradecil)-2-etilpiridinio, 1-(1-hexadecil)-2-etilpiridinio, 1,2-dimetil-5-etil-piridinio, 1,5-dietil-2-metilpiridinio, 1-(1-butil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-hexil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-octil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-dodecil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-tetradecil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-hexadecil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-metilimidazolio, 1-etilimidazolio, 1-(1-butil)-imidazolio, 1-(1-octil)-imidazolio, 1-(1-dodecil)-imidazolio, 1-(1-tetradecil)-imidazolio, 1-(1-hexadecil)-imidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-metilimidazolio, 1-(1-octil)-3-metilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetilimidazolio y 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazolio, 1,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,4-dimetil-3-etilimidazolio, 3-butilimidazolio, 1,4-dimetil-3-octilimidazolio, 1,4,5-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-butilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-octilimidazolio y 2-hidroxietilamonio.

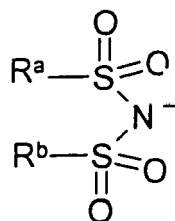
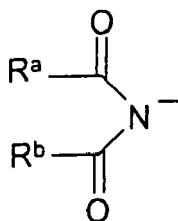
En el caso de los cationes metálicos $[M^1]^+$, $[M^2]^+$, $[M^3]^+$, $[M^4]^{2+}$ y $[M^5]^{3+}$ mencionados en las fórmulas (IIIa) a (IIIj) se trata en general de cationes metálicos del grupo 1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 del sistema periódico. Cationes metálicos adecuados son por ejemplo Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} y Al^{3+} .

Como aniones pueden utilizarse en principio todos los aniones que junto con el catión conducen a un líquido iónico.

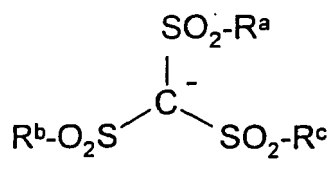
El anión $[Y]^{n-}$ del líquido iónico se selecciona por ejemplo:

- 60 • del grupo de los halogenuros y compuestos que contienen halógeno de fórmulas: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $AlBr_4^-$, $FeCl_4^-$, BCl_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , $N(CN)^-$;
- 65 • del grupo de los sulfatos, sulfitos y sulfonatos de fórmulas generales: SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $R^aOSO_3^-$, $R^aSO_3^-$;

- del grupo de los fosfatos de fórmulas generales: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{R}^a\text{PO}_4^{2-}$, HR^aPO_4^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_4^-$;
- 5 • del grupo de los fosfonatos y fosfinatos de fórmula general: R^aHPO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$;
- del grupo de los fosfitos de fórmulas generales: PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , H_2PO_3^- , $\text{R}^a\text{PO}_3^{2-}$, R^aHPO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$;
- del grupo de los fosfonitos y fosfinitos de fórmula general: $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$, R^aHPO_2^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}^-$, R^aHPO^- ;
- 10 • del grupo de los carboxilatos de fórmulas generales: R^aCOO^- ;
- del grupo de los boratos de fórmulas generales: BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , H_2BO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}_3^-$, R^aHBO_3^- , $\text{R}^a\text{BO}_3^{2-}$, $\text{B}(\text{OR}^a)(\text{OR}^b)(\text{OR}^c)(\text{OR}^d)^-$, $\text{B}(\text{HSO}_4)^-$, $\text{B}(\text{R}^a\text{SO}_4)^-$;
- 15 • del grupo de los boronatos de fórmulas generales: $\text{R}^a\text{BO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}^-$;
- del grupo de los carbonatos y ésteres de ácido carbónico de fórmulas generales: HCO_3^- , CO_3^{2-} , R^aCO_3^- ;
- del grupo de los silicatos y ésteres ácidos de ácido silícico de fórmulas generales: SiO_4^{4-} , HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- , $\text{R}^a\text{SiO}_4^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{R}^a\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^-$;
- 20 • del grupo de las sales de alquil o arilsilano de fórmulas generales: $\text{R}^a\text{SiO}_3^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_3^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_2^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_3^{2-}$;
- 25 • del grupo de las imidas de ácido carboxílico, bis(sulfonil)imidas y sulfonilimidas de fórmulas generales:



- 30 • del grupo de los metanuros de fórmula general:

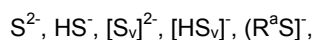


- del grupo de los alcóxidos y arilóxidos de fórmulas generales: R^aO^- ;
- 35 • del grupo de los halometalatos de fórmula general



- 40 en la que M representa un metal y Hal representa flúor, cloro, bromo o yodo, r y t son números enteros positivos e indican la estequiometría del complejo y s es un número entero positivo e indica la carga del complejo;

- del grupo de los sulfuros, hidrogenosulfuros, polisulfuros, hidrogenopolisulfuros y tiolatos de fórmulas generales:
- 45



en las que v es un número entero positivo de 2 a 10;

- 50 • del grupo de los iones metálicos complejos tales como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$.

En éstos, R^a , R^b , R^c y R^d significan independientemente entre sí en cada caso

- hidrógeno;
- alquilo C₁-C₃₀ y sus componentes sustituidos con arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO-, -CO-O- o -CO-N-, tal como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo, metoxilo, etoxilo, formilo, acetilo o C_qF_{2(q-a)+(1-b)}H_{2a+b} siendo q ≤ 30, 0 ≤ a ≤ q y b = 0 ó 1 (por ejemplo CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(q-2)F_{2(q-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅);
- cicloalquilo C₃-C₁₂ y sus componentes sustituidos con arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, tal como por ejemplo ciclopentilo, 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo, 4-metil-1-ciclohexilo o C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b} siendo q ≤ 30, 0 ≤ a ≤ q y b = 0 ó 1;
- alqueno C₂-C₃₀ y sus componentes sustituidos con arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, tal como por ejemplo 2-propeno, 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo o C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b} siendo q ≤ 30, 0 ≤ a ≤ q y b = 0 ó 1;
- cicloalqueno C₃-C₁₂ y sus componentes sustituidos con arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, tal como por ejemplo 3-ciclopenteno, 2-ciclohexeno, 3-ciclohexeno, 2,5-ciclohexadieno o C_qF_{2(q-a)-3(1-b)}H_{2a-3b} siendo q ≤ 30, 0 ≤ a ≤ q y b = 0 ó 1;
- arilo o heteroarilo con de 2 a 30 átomos de carbono y sus componentes sustituidos con alquilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, tal como por ejemplo fenilo, 2-metil-fenilo (2-tolilo), 3-metil-fenilo (3-tolilo), 4-metil-fenilo, 2-etil-fenilo, 3-etil-fenilo, 4-etil-fenilo, 2,3-dimetil-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,5-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 3,4-dimetil-fenilo, 3,5-dimetil-fenilo, 4-fenil-fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo o C₆F_(5-a)H_a con 0 ≤ a ≤ 5; o
- dos restos un anillo insaturado, saturado o aromático, dado el caso sustituido con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxilo, alquinoxilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos 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.

Aniones muy especialmente preferidos son cloruro; bromuro; yoduro; tiocianato; hexafluorofosfato; trifluorometanosulfonato; metanosulfonato; formiato; acetato; mandelato; nitrito; trifluoroacetato; sulfato; hidrogenosulfato; metilsulfato; etilsulfato; 1-propilsulfato; 1-butilsulfato; 1-hexilsulfato; 1-octilsulfato; fosfato; dihidrogenofosfato; hidrogenofosfato; dialquil C₁-C₄-fosfatos; propionato; tetracloroaluminato; Al₂Cl₇⁻; clorozincato; cloroferrato; bis(trifluorometilsulfonil)imida; bis(pentafluoroetilsulfonil)imida; bis(metilsulfonil)imida; bis(p-tolilsulfonil)imida; tris(trifluorometilsulfonil)metanuro; bis(pentafluoroetilsulfonil)metanuro; p-tolilsulfonato; tetracarbonilcobaltato; dimetilenglicolmonometiletersulfato; oleato; estearato; acrilato; metacrilato; maleinato; hidrogenocitrato; vinilfosfonato; bis(pentafluoroetil)fosfinato; boratos tales como bis[salicilato(2-)]borato, bis[oxalato(2-)]borato, bis[1,2-bencenodiolato(2-)-O,O']borato, tetracianoborato, tetrafluoroborato; dicianamida; tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato; tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, arilfosfatos cíclicos tales como benzocatecolfosfato (C₆H₄O₂)P(O)O⁻ y clorocobaltato.

Aniones muy especialmente preferidos son

- cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, tetracloroaluminato, tiocianato, metilsulfato, etilsulfato, metanosulfonato, formiato, acetato, dimetilfosfato, dietilfosfato, p-tolilsulfonato, tetrafluoroborato y hexafluorofosfato.

En particular se prefieren líquidos iónicos, que contienen como catión

- metil-tri-(1-butil)-amonio, 2-hidroxiethylamonio, 1-metilimidazolio, 1-etilimidazolio, 1-(1-butil)-imidazolio, 1-(1-octil)-imidazolio, 1-(1-dodecil)-imidazolio, 1-(1-tetradecil)-imidazolio, 1-(1-hexadecil)-imidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-butilimidazolio, 1-(1-octil)-3-metilimidazolio, 1-(1-octil)-3-etilimidazolio, 1-(1-octil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-etilimidazolio, 1-

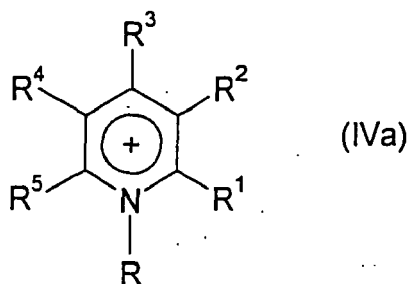
(1-hexadecil)-3-butylimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-octylimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,2,3-tri-metilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazolio, 1,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,4-dimetil-3-etilimidazolio, 3-butylimidazolio, 1,4-dimetil-3-octylimidazolio, 1,4,5-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-butylimidazolio o 1,4,5-trimetil-3-octylimidazolio; y como anión

cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, tetracloroaluminato, tiocianato, metilsulfato, etilsulfato, metanosulfonato, formiato, acetato, dimetilfosfato, dietilfosfato, p-tolilsulfonato, tetrafluoroborato y hexafluorofosfato.

Además se prefieren en particular los siguientes líquidos iónicos:

metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio, hidrogenosulfato de 1,3-dimetilimidazolio, dimetilfosfato de 1,3-dimetilimidazolio, metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, hidrogenosulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, hidrogenosulfato de 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, acetato de 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, metanosulfonato de 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, hidrogenosulfato de 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, hidrogenosulfato de 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio o hidrogenosulfato de 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio o formiato de 2-hidroxietilamonio.

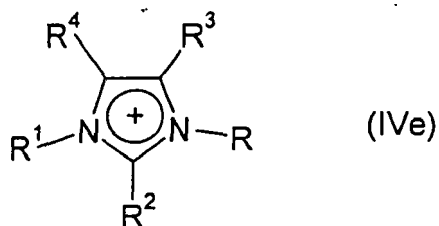
Además se prefieren líquidos iónicos $[A]_n^+ [Y]^{n-}$ con $n=1$ ó 2 así como las sales correspondientes, que se basen en el dímero de $[A]_n^+$ con $n=1$ ó 2 , seleccionándose el catión $[A]^+$ de los cationes de fórmula general (IVa), (IVe), (IVf), (IVg), (IVg'), (IVh), (IVm) estando NR^1 sustituido por oxígeno, (IVq), (IVq'), (IVr'), (IVv), (IVu), (IVx) en particular de



siendo los restos

R hidrógeno; alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 independientemente entre sí hidrógeno; halogenuro, hidroxilo, alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

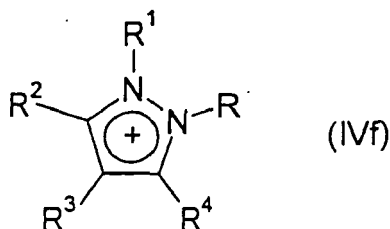


siendo los restos

R y R^1 independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, y X

es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

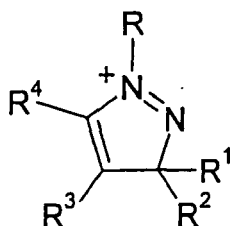
5 R^2, R^3 y R^4 independientemente entre sí hidrógeno, halogenuro, hidroxilo, alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; $-(R^X-X)_w-R^Y$ siendo $w=1-10$, R^X alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^Y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;



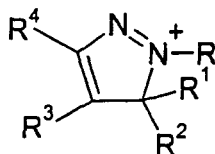
10 siendo los restos

15 R, R^1 independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o $-(R^X-X)_w-R^Y$ siendo $w=1-10$, R^X alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^Y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

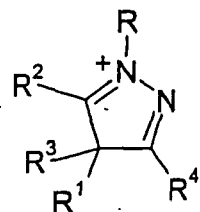
20 R^2, R^3, R^4 independientemente entre sí hidrógeno; halogenuro, hidroxilo, alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; $-(R^X-X)_w-R^Y$ siendo $w=1-10$, R^X alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^Y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;



(IVg)



(IVg')

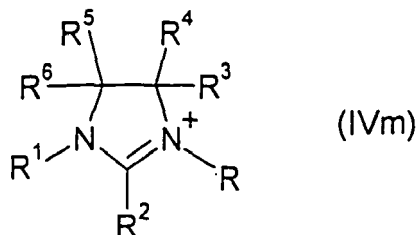


(IVh)

25 siendo los restos

30 R hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o $-(R^X-X)_w-R^Y$ siendo $w=1-10$, R^X alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^Y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

35 R^1, R^2, R^3, R^4 independientemente entre sí hidrógeno; halogenuro, hidroxilo, alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; $-(R^X-X)_w-R^Y$ siendo $w=1-10$, R^X alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^Y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;



siendo los restos

40 R hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos

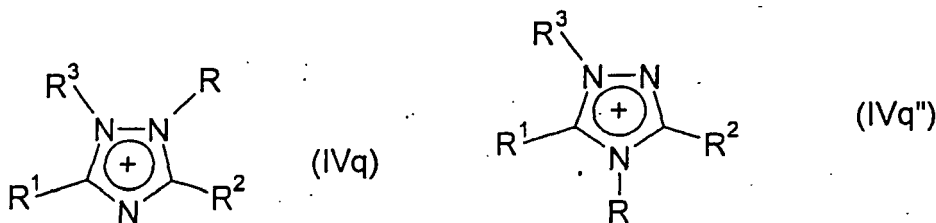
seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

5 R^2 , independientemente entre sí hidrógeno; halogenuro, hidroxilo,

R^3, R^4, R^5 y R^6 alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

10

y $N-R^1$ está sustituido por oxígeno;



15

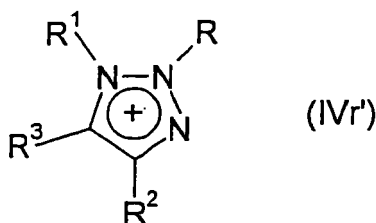
siendo los restos

R y R^3 independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

20

R^1, R^2 independientemente entre sí hidrógeno; halogenuro, hidroxilo, alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

25



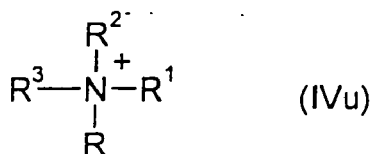
30 siendo los restos

R y R^1 independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

35

R^2, R^3 independientemente entre sí hidrógeno; halogenuro, hidroxilo, alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo $w=1-10$, R^x alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

40



siendo los restos

45

R, R^1, R^2, R^3 independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o $-(R^x-X)_w-R^y$ siendo

w=1-10, R^x alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

o

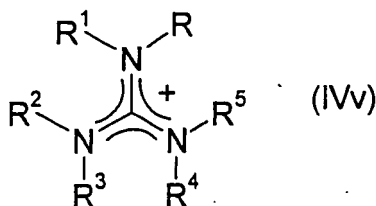
5 R y R¹ independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o -(R^x-X)_w-R^y siendo w=1-10, R^x alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

10 R² y R³ forman juntos un resto 3-oxa-1,5-pentileno, que a su vez puede estar sustituido con: halógeno, hidroxilo; alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; -(R^x-X)_w-R^y siendo w=1-10, R^x alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

o

20 R y R¹ independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o -(R^x-X)_w-R^y siendo w=1-10, R^x alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

25 R² y R³ forman juntos un resto 1,4-buta-1,3-dienileno, que a su vez puede estar sustituido con: halógeno, hidroxilo; alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; -(R^x-X)_w-R^y siendo w=1-10, R^x alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;



30 siendo los restos
R, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵

35 independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o -(R^x-X)_w-R^y siendo w=1-10, R^x alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida;

o



45 siendo los restos
R, R¹, R², R³

independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, que puede portar uno o varios grupos seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, amino o mercapto; o -(R^x-X)_w-R^y siendo w=1-10, R^x alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R^y hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X es un grupo éter, tioéter, éster, siloxano o amida.

50 Los aniones [Y]ⁿ⁻ se seleccionan del grupo que consiste en halogenuro, tetrafluoroborato, sulfato, fosfato, R^uR^vPO₂⁻, dicianamida, carboxilato-R^u-COO⁻, sulfonato-R^u-SO₃⁻, bencenosulfonato, toluenosulfonato, sulfato orgánico-R^u-O-SO₃⁻, bis(sulfon)imida-[R^u-SO₂-N-SO₂-R^v]⁻, imida de estructura [R^u-CO-N-CO-R^v] y de estructura [R^u-SO₂-NCO-R^v]⁻, así como formiato en los que R^u y R^v son independientemente entre sí alquilo C₁-C₂₀, arilo C₅-C₁₅-, aril C₅-C₁₅-alquilo C₁-C₆ o alquil C₁-C₆-arilo C₅-C₁₅ lineal o ramificado, alifático o alicíclico, pudiendo estar sustituidos los restos mencionados anteriormente con uno o varios restos seleccionados del grupo halógeno y/o hidroxilo.

Se prefieren especialmente pares de sustancia de trabajo, que contienen como componente A) agua o amoníaco, y como componente B) un líquido iónico según una de las formas de realizaciones especiales anteriores. A este respecto se prefieren extraordinariamente pares de sustancia de trabajo, que contienen como componente A) agua. A este respecto también se prefieren especialmente pares de sustancia de trabajo, que contienen como componente A) amoníaco.

También se prefieren especialmente pares de sustancia de trabajo, que contienen como componente A) al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 20% en peso, en particular al menos el 30% en peso de sustancia de trabajo, con respecto al peso total del par de sustancia de trabajo.

También se prefieren especialmente pares de sustancia de trabajo, que contienen como componente B) como máximo el 90% en peso, preferiblemente como máximo el 80% en peso, en particular como máximo el 70% en peso de líquido iónico, con respecto al peso total del par de sustancia de trabajo.

Además se prefieren especialmente pares de sustancia de trabajo, que se caracterizan porque la sustancia de trabajo y el líquido iónico son miscibles en el intervalo de temperatura de desde -20 hasta 200°C, de manera especialmente preferible de desde -5 hasta 150°C. A este respecto se prefieren especialmente pares de sustancia de trabajo en los que la sustancia de trabajo es agua.

Además se prefieren especialmente pares de sustancia de trabajo, que se caracterizan porque la sustancia de trabajo y el líquido iónico son miscibles en el intervalo de temperatura de desde -60 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de desde -40 hasta 50°C. A este respecto se prefieren especialmente pares de sustancia de trabajo en los que la sustancia de trabajo es amoníaco.

En una forma de realización adicional el líquido iónico puede aplicarse sobre un soporte sólido adecuado.

Las bombas de calor de absorción, máquinas frigoríficas de absorción y transformadores de calor pueden contener un licuefactor, un miembro de expansión, un eyector y un absorbedor.

La presente invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Los líquidos iónicos tienen una presión de vapor insignificamente pequeña; por consiguiente son especialmente adecuados pares de sustancia de trabajo, según la presente invención, que contienen líquidos iónicos y una sustancia de trabajo (se evitan por ejemplo los problemas de separación de sustancias, tal como en el caso del par de sustancia de trabajo amoníaco-agua).

Los líquidos iónicos son líquidos en el intervalo de trabajo del intervalo de temperatura; por consiguiente son especialmente adecuados pares de sustancia de trabajo, según la presente invención, que contienen líquidos iónicos y una sustancia de trabajo, dado que se suprime el problema de cristalización de sales. Con ello puede extraerse del medio de absorción toda la sustancia de trabajo, tal como por ejemplo agua, y usarse para el enfriamiento (alta amplitud de emisión de gas). Por lo demás durante el transporte del medio de absorción entre el eyector y el absorbedor sólo es necesario enfriar el propio medio de absorción, es decir el líquido iónico, y no adicionalmente la sustancia de trabajo, tal como en el caso del par de sustancias bromuro de litio y agua.

Existe miscibilidad de los líquidos de trabajo con sustancias de trabajo, así puede mezclarse el líquido iónico triflato de etilmetilimidazolio con agua. Además la resistencia a la temperatura de los líquidos iónicos es excelente; Blake *et al.*, Proceedings of the 11th SolarPACES International Symposium, 2002 parten de que pueden alcanzarse temperaturas de mucho más de 300°C. Por consiguiente para los pares de sustancia de trabajo según la invención resulta también una buena estabilidad y resistencia a la temperatura.

Además la toxicidad de los líquidos iónicos sometidos a prueba hasta la fecha se ha clasificado como reducida (por ejemplo $DL_{50} > 1000$ mg/kg); debido a su presión de vapor prácticamente apenas medible, posiblemente tampoco forman mezclas inflamables y por tanto no representan ni una fuente de explosión ni un problema de toxicidad.

También se encontró que la presión de vapor del agua al disolverse en líquidos iónicos, tal como por ejemplo formiato de 2-hidroxietilamonio, puede reducirse en un factor de 4.

Para ello se determinó en a una temperatura de equilibrio de fases habitual la presión parcial del agua sobre una disolución acuosa de formiato de 2-hidroxietilamonio (por medios de espectroscopía FTIR en la fase gaseosa). A 30,5°C y con una disolución, que contiene un 84% en peso de formiato de 2-hidroxietilamonio y un 16% en peso de agua, se determinó una presión parcial del agua sobre esta disolución de aproximadamente 10 mbar, mientras que la presión parcial del agua sobre la propia agua se encuentra a aproximadamente 40 mbar. A una temperatura de 34°C y con una disolución, que contiene un 87% en peso de formiato de 2-hidroxietilamonio y un 13% en peso de agua, se determinó una presión parcial del agua sobre esta disolución de aproximadamente 12 mbar, mientras que la presión parcial del agua sobre la propia agua se encuentra en este caso a esta temperatura a aproximadamente

50 mbar.

5 Igualmente, en una máquina frigorífica de absorción ya existente, que se hace funcionar hasta la fecha con el par de sustancia de trabajo bromuro de litio/agua, puede sustituirse dicho par de sustancia de trabajo por el sistema líquido iónico/agua, tal como por ejemplo tetrafluoroborato de N-etil-N-metilimidazolio/agua, sin que deban realizarse modificaciones en las características constructivas de la máquina para el funcionamiento con los nuevos medios de absorción.

10 En una forma de realización preferida, puede hacerse funcionar una bomba de calor de absorción, que se hace funcionar convencionalmente con el par de sustancia de trabajo agua/amoniaco, con el par de sustancia de trabajo líquido iónico/amoniaco. En este caso se suprime la rectificación por lo demás habitual de la mezcla de agua/amoniaco, dado que la separación del amoniaco con respecto al líquido iónico es completa debido a la evaporación del amoniaco.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un par de sustancia de trabajo, que contiene

5 A) una sustancia de trabajo, seleccionada de agua, metanol o amoniaco

B) al menos un líquido iónico,

siendo el líquido iónico una sal de fórmulas generales I, I o III

10

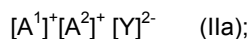
B1)



15 en la que n representa 1, 2, 3 ó 4, $[A]^+$ representa un catión de amonio cuaternario, un catión de oxonio, un catión de sulfonio o un catión de fosfonio e $[Y]^{n-}$ representa un anión mono-, di-, tri- o tetravalente;

B2) sales mixtas de fórmulas generales (II)

20



o

25



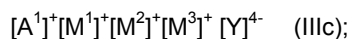
en las que $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ y $[A^4]^+$ se seleccionan independientemente entre sí de los grupos mencionados para $[A]^+$ e $[Y]^{n-}$ tiene el significado mencionado en B1); o

30

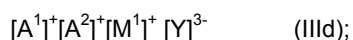
B3) sales mixtas de fórmulas generales (III)



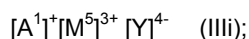
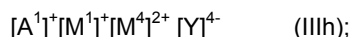
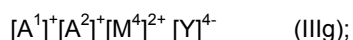
35



40

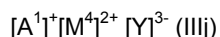


45



50

o



55 en las que $[A^1]^+$, $[A^2]^+$ y $[A^3]^+$ se seleccionan independientemente entre sí de los grupos mencionados para $[A]^+$, $[Y]^{n-}$ tiene el significado mencionado en B1) y $[M^1]^+$, $[M^2]^+$, $[M^3]^+$ significan cationes metálicos monovalentes, $[M^4]^{2+}$ cationes metálicos bivalentes y $[M^5]^{3+}$ cationes metálicos trivalentes;

60

o mezclas de los mismos

en bombas de calor de absorción, máquinas frigoríficas de absorción y transformadores de calor basados en absorción.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido iónico es líquido en un intervalo de temperatura de desde -20 hasta 200°C, preferiblemente de desde 0 hasta 180°C y especialmente preferible de desde 20 hasta 150°C.

65

3. Uso según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la sustancia de trabajo y el líquido iónico son miscibles en el intervalo de temperatura de desde -20 hasta 200°C, de manera especialmente preferible de desde -5 hasta 150°C.
- 5 4. Uso según la reivindicación 3, caracterizado porque la sustancia de trabajo y el líquido iónico son miscibles en el intervalo de temperatura de desde -60 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de -40 a 50°C.
- 10 5. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sustancia de trabajo es agua.
6. Uso según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sustancia de trabajo es amoniaco.
- 15 7. Uso según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque las bombas de calor de absorción, máquinas frigoríficas de absorción y transformadores de calor contienen un licuefactor, un miembro de expansión, una caldera de ebullición y un absorbedor.