

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 532**

51 Int. Cl.:

C07C 211/62 (2006.01)

C07F 9/54 (2006.01)

C07C 209/68 (2006.01)

C07C 381/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2004 E 04764280 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 1658262**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos, sólidos iónicos o mezclas de los mismos**

30 Prioridad:

27.08.2003 AT 13512003

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

28.05.2013

73 Titular/es:

**PROIONIC PRODUCTION OF IONIC
SUBSTANCES GMBH & CO KG (100.0%)
PARKRING 18, TRAKT H, 1. STOCK
8074 GRAMBACH, AT**

72 Inventor/es:

KALB, ROLAND

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 404 532 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

Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos, sólidos iónicos o mezclas de los mismos.

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos, sólidos iónicos o mezclas de los mismos.
- 10 Los compuestos iónicos - compuestos, que son líquidos iónicos o sólidos iónicos – muestran cualidades muy interesantes, como por ejemplo una presión de vapor no medible, un área líquida muy grande, buena conductibilidad eléctrica y cualidades de solvatación poco usuales. Estas cualidades hacen que estén predestinados a ser usados en diferentes áreas de aplicaciones técnicas. Por ejemplo, se pueden usar como disolventes (en la síntesis orgánica e inorgánica en general, en la catálisis de metales de transición, en la biocatálisis, en la catálisis por transferencia de fase, en reacciones multifase, en fotoquímica, en la síntesis de polímeros y la nanotecnología), como medio de extracción (en la extracción líquido-líquido y líquido-gas en general, en la desulfuración del petróleo crudo, en la separación de metales pesados de aguas contaminadas, en la extracción de membrana líquida), como electrolitos (en pilas, pilas de combustible, condensadores, celdas solares, sensores, electrocromismo, galvanoplastia, en el procesamiento electroquímico de metales, en la síntesis electroquímica en general, en la síntesis electro-orgánica, la nanotecnología), como lubricantes, como termofluidos, como geles, como reactivos para la síntesis orgánica, en la “Green Chemistry” (sustituto de Volatile Organic Compounds), como antiestáticos, en aplicaciones especiales de la analítica (cromatografía gaseosa, espectroscopía de masa, electroforesis de zonas capilares), como cristales líquidos, etc.. Al respecto se hace referencia, por ejemplo, en “Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891” y “Wasserscheid, Peter, Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3527305157”.
- 15
- 20
- 25 La WO-A-03051894 describe un procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos de fórmula $[Q^+][A^-]$ mediante la conversión de haluros orgánicos $[Q^+][X^-]$ con ácido de Brønstedt. Como $[Q^+]$ se consideran cationes orgánicos que contienen átomos de nitrógeno o de fósforo cuaternados.
- 30 La optimización de las cualidades para el uso correspondiente puede realizarse en un marco muy amplio mediante una variación de la estructura del anión y catión o una variación de su combinación, que ha dado a los líquidos iónicos la denominación de “Designer Solvents” (ver, por ejemplo, Freemantle, M.; Chem. Eng. News, 78, 2000, 37). En este sentido se han desarrollado muchas síntesis individuales no sistemáticas para la fabricación de compuestos iónicos a escala de laboratorio y técnica. En consecuencia los gastos de producción de estos compuestos son extremadamente altos y la posibilidad de comercializarlos a escala industrial es poco realizable.
- 35 Hasta ahora, la producción de líquidos iónicos es posible casi exclusivamente a escala de laboratorio o técnica y no existe ningún método de síntesis flexible, utilizable de manera general y eficiente y especialmente casi para cada anión deseado se utiliza un procedimiento especial. Los compuestos de partida de estas síntesis son, por lo general, nucleófilos orgánicos alquil o aril sustituidos de nitrógeno, fósforo o azufre (Amina, fosfina, sulfuros, heteroaromáticos). Los métodos de síntesis conocidos actualmente se explicarán utilizando como ejemplo la síntesis de compuestos de amonio cuaternario (ver la figura 1 a continuación):
- 40

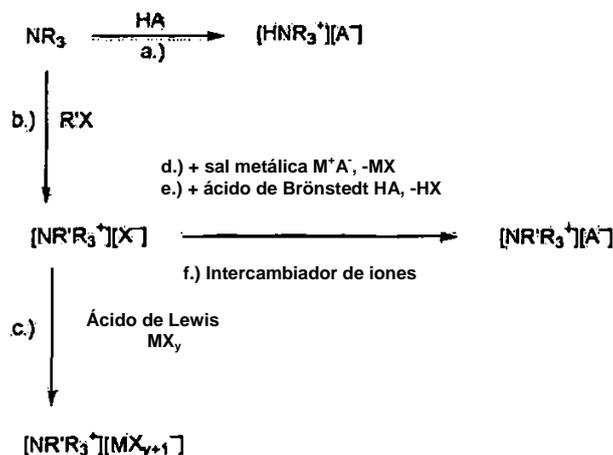


Figura 1

5 a. Reacción ácido de Brönstedt /base:

Una amina R_3N reacciona con un donante de protones HA formando la sal $[\text{R}_3\text{HN}^+][\text{A}^-]$.

10 Esta preparación de líquidos iónicos es la más antigua que se conoce (Walden, P., Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 1914, 1800) y, por ejemplo, en la reacción de etilamina con ácido nítrico conduce a la formación de nitrato de etil-amonio con un punto de fusión de $F_p = 13^\circ\text{C}$. En este caso el catión no está cuaternizado sino solo protonado. Estas sales orgánicas no se utilizan en las áreas de empleo típicas de líquidos iónicos porque son térmica y químicamente inestables. Solo se mencionan aquí a medias con fines de integridad y no son el objeto de la presente invención.

15 b. Alquilación o arilación a una sal cuaternaria:

20 La amina R_3N reacciona con un reactivo de alquilación o arilación $\text{R}'\text{X}$ en una sustitución nucleófila formando una sal de amonio cuaternario $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$ (Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 13, 1992, 965). Como medios de alquilación típicos se utilizan haloalcanos como por ejemplo 1-clorbutano, 1-brometano, metiliodo, o dialquilsulfatos como por ejemplo dimetilsulfato o dietilsulfato. Estos medios de alquilación son reactivos y forman rápidamente el producto deseado, sin embargo son relativamente tóxicos como todos los reactivos de alquilación fuertes, en parte cancerígenos y en el caso de los haloalcanos también perjudiciales para la atmósfera (ozono estratosférico). El compuesto iónico formado $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$ puede ser ya un líquido iónico ($F_p < 100^\circ\text{C}$), sin embargo, por lo general sirve como material de partida de las reacciones siguientes c - f. En general es muy higroscópico.

25 c. Reacción con un ácido de Lewis:

30 Para la representación de líquidos iónicos sobre la base de aniones de halometalato (ver, por ejemplo Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L., Inorg. Chem. 1982, 21, 1263) la sal de amonio cuaternario $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$ puede reaccionar directamente con un ácido de Lewis (receptor del par de electrones) correspondiente MX_y en el compuesto deseado $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{MX}_{y+1}^-]$. En el caso de los aniones tetracloroaluminados $[\text{AlCl}_4]^-$ por ejemplo, el cloruro de amonio $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{Cl}^-]$ correspondiente se convierte directamente con cloruro de aluminio AlCl_3 .

35 Los líquidos iónicos a base de halometalatos son extremadamente sensibles al agua y al oxígeno, muy corrosivos y se usan solo con fines totalmente especiales (por ejemplo, la oligomerización de olefinas, reacciones Friedel-Crafts). Incluso las huellas más pequeñas de agua provocan la hidrólisis bajo la formación de HCl, HBr o HI. Por consiguiente, su síntesis se dificulta, no en última instancia, también debido al hecho de que el material de partida $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$ es muy higroscópico. Estos líquidos solo se mencionan aquí a medias con fines de integridad y no son objeto de la presente invención.

d. Intercambio de aniones mediante metátesis:

La sal de amonio cuaternaria $[NR_3^+][X^-]$ formada mediante alquilación o arilación (ver b.) por lo general no porta el anión deseado. Para intercambiar el anión de haluro o de sulfato $[X^-]$ por el anión $[A^-]$ deseado, la sal $[NR_3^+][X^-]$ se mezcla en un disolvente seco, orgánico (por ejemplo, acetona, acetonitrilo, cloruro de metilo) con una cantidad estequiométrica de una sal metálica (la mayoría de las veces la sal alcalina o alcalinotérrica correspondiente) $[M^+][A^-]$ que posee el anión $[A^-]$ deseado. La preparación de la reacción se realiza típicamente eliminando la humedad atmosférica durante algunos días e incluso semanas, donde se disuelve el líquido iónico deseado en el disolvente seleccionado y precipita el anión $[X^-]$ como sal metálica dura $[M^+][X^-]$ no soluble, y se separa mediante filtración. Además del tiempo de reacción muy largo y las grandes cantidades de residuo $[M^+][X^-]$, este procedimiento tiene la desventaja que para obtener un volumen de conversión completo hay que usar disolventes secos; de lo contrario la sal a separar $[M^+][X^-]$ se disuelve en cantidades mayores en el disolvente, donde estos rastros de haluro limitan el uso posterior del líquido iónico (los haluros son, por ejemplo, venenos catalíticos; la eliminación mediante combustión es problemática).

Trabajar sin agua es un problema especialmente a escala industrial, debido que el precursor $[NR_3^+][X^-]$ es por lo general muy higroscópico y, por tanto, el proceso de producción tiene que llevarse a cabo eliminando cualquier humedad atmosférica. Si bien, las desventajas mencionadas se podrían solucionar usando sistemas de disolvente acuoso y sales de plata $[Ag^+][A^-]$ (dentro de las que se incluyen también los haluros de plata muy difícilmente solubles en agua), de cualquier manera esto no es posible a escala industrial por causas económicas.

Un procedimiento de producción en un paso presentado recientemente en una solicitud de patente (Wasserscheid, Peter.; Hilgers, Claus; Boesmann, Andreas; EP1182197 A1 (Solvent Innovation GmbH, Germany), 2002), que unifica las reacciones b y d, puede solucionar en parte el problema de la exclusión de la humedad atmosférica (no se requiere el aislamiento de la fase intermedia higroscópica $[NR_3^+][X^-]$), sin embargo, los tiempos de reacción siguen siendo extremadamente largos, siguen acumulándose residuos y el peligro potencial de contaminación del producto final con iones de haluro es omnipresente; además los productos de condensación y contaminación, que aparecen en la representación de la fase intermedia no aislada aquí, solo se pueden separar posteriormente del producto terminado con un gasto considerablemente más alto.

Sin embargo, todos los procedimientos de intercambio de aniones mediante metátesis tienen especialmente en común, que no son utilizables de manera general y solo funcionan satisfactoriamente para combinaciones muy específicas de cationes y aniones. Solo se tendrá éxito si el líquido iónico deseado es suficientemente soluble en el disolvente (a menudo puede ser problemático, en parte se necesitan grandes cantidades de disolvente) y/o la sal metálica empleada $[M^+][A^-]$ en el disolvente es esencialmente más soluble que la sal a separar. Por demás, la sal precipitada $[M^+][X^-]$ puede ser soluble parcialmente en el propio líquido iónico.

e. Intercambio de aniones con ácido de Brönstedt:

Otra variante de intercambio de aniones representa la reacción del precursor iónico $[NR_3^+][X^-]$ con ácido de Brönstedt HA. En este caso, el ácido libre perteneciente al anión deseado tiene que ser más fuerte que el ácido HX correspondiente, de manera que esta reacción también puede utilizarse solo para pocos aniones $[A^-]$. Si HX es - como en el caso del ácido hidrohálico - un ácido volátil, éste se puede separar de manera relativamente fácil al vacío (en general los líquidos iónicos no poseen presión del vapor medible); si el líquido iónico es hidrófobo, el ácido HX se puede extraer con agua. En todos los demás casos, el aislamiento del producto es difícil.

f. Intercambio de aniones en una resina de intercambio de iones:

El intercambio del ion $[X^-]$ por el ion $[A^-]$ deseado también se puede realizar en un procedimiento de conocimiento general en una resina de intercambio de aniones tradicional; sin embargo desde el punto de vista económico este procedimiento es poco útil a escala industrial, debido a que la carga máxima de una resina es muy limitada.

La invención tiene el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos o sólidos iónicos, que permita fabricar una amplia gama de estas sustancias. Los líquidos iónicos o sólidos iónicos se deben producir y enviar "ontime" en cantidades importantes para la industria y específicas para el cliente y deben requerir del fabricante solo pequeños gastos de almacenamiento.

De acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve, produciendo los líquidos iónicos o sólidos iónicos de manera modular a partir de módulos de síntesis catiónica $[Q^+]_n[Y^n]$ y de módulos de síntesis aniónica, donde

[Q⁺] es un catión amonio cuaternario [R¹R²R³R⁴N⁺], de fosfonio [R¹R²R³R⁴P⁺] o de sulfonio [R¹R²R³S⁺] o un heteroaromático cuaternario de nitrógeno, de fósforo o de azufre análogo, donde los R¹, R², R³, R⁴ restantes son todos iguales, parcialmente iguales o diferentes, donde los R¹, R², R³ y R⁴ restantes son radicales alquílicos lineales, cíclicos, ramificados, saturados o no saturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono o policíclicos o derivados de esos radicales sustituidos por otros grupos funcionales y donde R¹, R², R³, R⁴ también pueden estar enlazados entre sí (radical polivalente), donde [Yⁿ⁻] es un hidrocarbonato [HCO₃⁻], un carbonato [CO₃²⁻], un monoalquilcarbonato o un monoarilcarbonato [ROCO₂], y donde R es un radical alquílico lineal, cíclico, ramificado, saturado o no saturado o un resto aromático o heteroaromático mono o policíclico o [ROCO₂] es otro carbonato monosustituido.

La invención consiste en un innovador sistema de producción modular, con cuya ayuda se puede fabricar de manera fácil y simple, a partir de precursores de síntesis iónica, los módulos de síntesis catiónica, en combinación con las sustancias químicas comerciales adecuadas usuales en el mercado, los módulos de síntesis aniónica, una gama extremadamente amplia de compuestos iónicos de manera que se posibilite un suministro ontime de cantidades importantes para la industria. Por tanto, la invención permite una producción modular de compuestos iónicos o de sus mezclas a través de precursores (módulos de síntesis catiónica) y su reacción con sustancias químicas comerciales u otros productos intermedios almacenables (módulos de síntesis aniónica) en un paso de síntesis rápido que puede tener lugar justo antes de la entrega. La invención permite la preparación sistemática de una mayor gama de productos con pocos precursores preferentemente en combinación con sustancias químicas que se pueden entregar ontime. Además el proceso de producción es muy ecológico y está en condiciones de poner a disposición compuestos iónicos a solicitud del cliente y "hechos a la medida".

Para ello, los módulos de síntesis catiónica pueden ser precursores almacenables, que en particular se convierten más tarde en compuestos iónicos con módulos de síntesis aniónica en un proceso de producción modular. Por tanto, el gasto de almacenamiento se limita a precursores que pueden ser empleados universalmente, lo cual representa un sistema extremadamente económico y flexible teniendo en cuenta las inapreciables posibles combinaciones.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, el módulo de síntesis catiónica [Q⁺]_n[Yⁿ⁻] se mezcla en una reacción de ácido de Brønstedt/base con un ácido de Brønstedt n-básico H_nZ como módulo de síntesis aniónica, a través de la cual emana el anión deseado de carbonato, carbonato de hidrógeno, monoalquilcarbonato o monoarilcarbonato [Yⁿ⁻] como dióxido de carbono gaseoso y se sustituye por el anión deseado [Zⁿ⁻] y como subproducto se obtiene agua, en el caso del monoalquilcarbonato y el monoarilcarbonato [ROCO₂] los correspondientes alcoholes ROH. Este procedimiento es extremadamente fácil, rápido, muy ecológico y no produce reacciones secundarias.

En otra variante del procedimiento, contenida en la reivindicación 8, en un tipo de reacción conocido como "metátesis", una sal metálica adecuada [M²⁺][Zⁿ⁻]_{2/n} como módulo de síntesis aniónica, preferentemente una sal de estroncio, sal de bario, sal de cinc, sal de manganeso o sal de calcio, reacciona con el precursor de carbonato [Q⁺]₂[CO₃²⁻] como módulo de síntesis catiónica, precipitando metalcarbonato difícilmente soluble [M²⁺][CO₃²⁻], de manera que el ión de carbonato del precursor de carbonato [Q⁺]₂[CO₃²⁻] se sustituye por el anión deseado [Zⁿ⁻]. Esta alternativa puede ser ventajosa cuando hay que hacer reaccionar determinadas sustancias químicas industriales.

De acuerdo con la reivindicación 22, el objetivo también se resuelve para los módulos de síntesis catiónica, que no son accesibles sintéticamente mediante, por ejemplo, los procedimientos contenidos en las reivindicaciones 17 a la 21, con un procedimiento de fabricación que utiliza el intercambio de líquido iónico.

Otras características, ventajas y detalles de la invención se desprenden de la descripción que aparece a continuación. En la misma, algunos de los conceptos utilizados se deben entender de la siguiente manera:

Líquidos iónicos: Líquidos iónicos - en el sentido de la literatura reconocida (Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3-527-30515-7) - son sales orgánicas líquidas o mezclas de sales compuestas por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos, con puntos de fusión por debajo 100°C.

Sólidos iónicos: El concepto de "sólidos iónicos" incluye en esta solicitud sales en el sentido de los líquidos iónicos, con puntos de fusión 100°C y superiores. Además de este rango de punto de fusión establecido por definición y del estado de agregación a él asociado no existe por principio ninguna otra diferencia química o física con respecto a los líquidos iónicos.

Compuestos iónicos: Son todos los líquidos iónicos y sólidos iónicos en el sentido de las definiciones expuestas anteriormente.

Módulos de síntesis catiónica: Son los precursores iónicos $[Q^+]_n[Y^n]$, preferentemente almacenables, empleados para la producción de compuestos iónicos que poseen el catión deseado $[Q^+]$.

5 **Módulos de síntesis aniónica:** Son las sustancias químicas comerciales, usuales en el mercado que se hacen reaccionar con los módulos de síntesis catiónica u otros productos intermedios preferentemente almacenables, que separan el anión $[Y^n]$ de los módulos de síntesis catiónica y sustituyen el anión deseado $[Z^n]$ del compuesto iónico $[Q^+]_n[Z^n]$.

Módulos de síntesis: Son módulos de síntesis catiónica o módulos de síntesis aniónica.

10 **Proceso de producción modular:** Define la producción hecha a la medida de compuestos iónicos y sus mezclas mediante la combinación de los correspondientes módulos de síntesis catiónica y aniónica (principio de modulación).

15 La invención se refiere a un procedimiento de producción de uso muy múltiple y casi universal para la fabricación de líquidos iónicos y sólidos iónicos. Los compuestos iónicos en cuestión de fórmula general $[Q^+]_n[Z^n]$ se producen en este nuevo procedimiento - contrario a los procedimientos tradicionales - en un paso de síntesis de uso general, rápido y cuantitativo a partir de un precursor ya iónico $[Q^+]_n[Y^n]$, donde $[Y^n]$ representa un hidrocarbonato $[HCO_3^-]$, un carbonato $[CO_3^{2-}]$, un monoalquilcarbonato o un monoarilcarbonato $[ROCO_2^-]$, R es un radical alquílico lineal, cíclico, ramificado, saturado o no saturado o un resto aromático o heteroaromático mono o policíclico o algún otro carbonato monosustituido. El catión $[Q^+]$ en cuestión es un catión de amonio cuaternario $[R^1R^2R^3R^4N^+]$, de fosfonio $[R^1R^2R^3R^4P^+]$ o de sulfonio $[R^1R^2R^3S^+]$ o un heteroaromático cuaternizado de nitrógeno, de fósforo o de azufre análogo (ver la figura 2), donde los R^1, R^2, R^3, R^4 restantes pueden ser todos iguales, parcialmente iguales o diferentes. Esos R^1, R^2, R^3 y R^4 restantes pueden ser radicales alquílicos lineales, cíclicos, ramificados, saturados o no saturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono o policíclicos o derivados de esos radicales sustituidos por otros grupos funcionales, donde R^1, R^2, R^3, R^4 también pueden estar enlazados entre sí (radical polivalente).

25 La figura 2 que aparece a continuación presenta ejemplos de cationes heterocíclicos y heteroaromáticos $[Q^+]$ (lista incompleta):

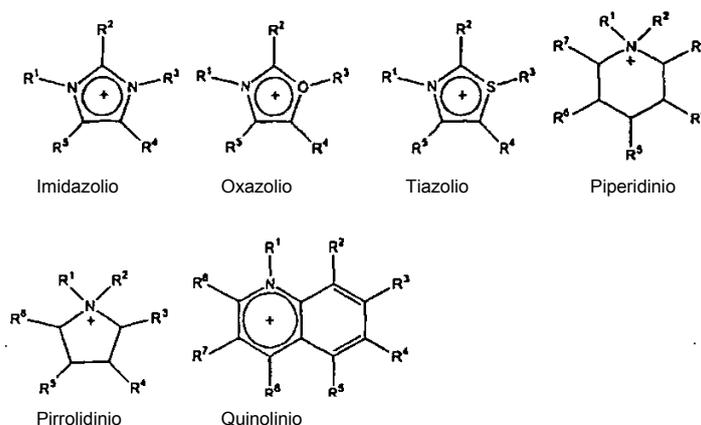


Figura 2

30

Observación: Para los radicales adicionales R^5, R^6, R^7, R^8 es válida la misma definición que la descrita para los radicales R^1, R^2, R^3, R^4 .

35 El precursor de carbonato iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ descrito (módulo de síntesis catiónica) es estable en general, se puede producir industrialmente y almacenar con elevada pureza y en todo momento está a la disposición del proceso de producción de acuerdo con la invención que se describe a continuación. Puede reaccionar de dos maneras diferentes, descritas a continuación más exactamente como 1 a) y 1 b) para obtener el producto deseado $[Q^+]_n[Z^n]$, donde ahora el anión $[Y^n]$ se sustituye por el anión deseado $[Z^n]$:

40

1a) Separación del ión de carbonato como CO_2 en una reacción ácido de Brönstedt/base:

El precursor iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ descrito se puede mezclar en un proceso de producción preferido con cualquier ácido de Brönstedt estable n-básico (= donante de protones) H_nZ (módulo de síntesis aniónica), de donde en una reacción de conocimiento general emana el anión de carbonato o de carbonato de hidrógeno $[Y^n]$ como dióxido de carbono gaseoso y como subproducto se obtiene agua, en el caso del monoalquilcarbonato o monoarilcarbonato $[ROCO_2]$ los correspondientes alcoholes ROH. La figura 3 muestra las reacciones correspondientes.

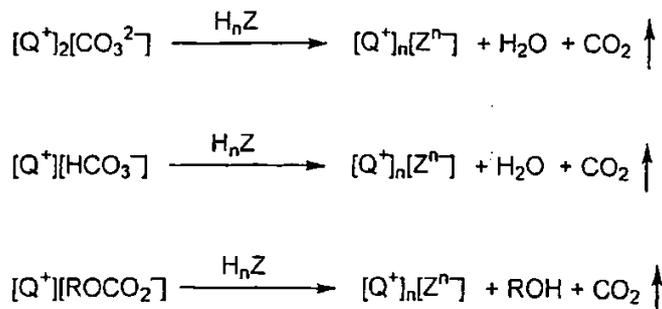


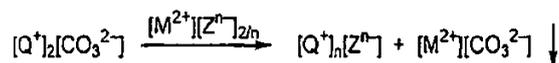
Figura 3

La reacción se puede realizar en forma de lote, semilote o continua. Por lo general se lleva a cabo en solución acuosa o acuosa-orgánica (con la adición de disolventes auxiliares polares tales como alcoholes inferiores, cetonas, sulfóxidos, éteres, nitrilos), sin embargo, si el precursor iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ es un líquido, también se puede realizar sin disolventes. La adición de ácido de Brönstedt n-básico H_nZ puede tener lugar en sustancia o disuelto en agua y/o en otros disolventes estequiométricos o en exceso, donde especialmente los ácidos volátiles H_nZ se agregan preferentemente en exceso, debido a que más tarde estos se pueden separar fácilmente al vacío (los compuestos iónicos por lo general no poseen ninguna presión del vapor medible). En el caso de un ácido polibásico, la adición del ácido de Brönstedt n-básico H_nZ también puede ocurrir con una estequiometría tal, que no se produzca el anión conjugado completamente disociado $[Z^n]$, sino que se produzcan también los correspondientes aniones protonados $[H_mZ^{(n-m)}]$ (en el caso del ácido fosfórico H_3PO_4 estos serían, por ejemplo, difosfato de hidrógeno $[H_2PO_4^-]$ y fosfato de hidrógeno $[HPO_4^{2-}]$). La reacción ácido/base se puede acelerar mediante colocación al vacío y/o calentamiento, con lo que se produce un aumento de la velocidad de reacción y la separación continua del dióxido de carbono.

La gran variedad de posibles ácidos de Brönstedt H_nZ , que a partir de un solo precursor iónico determinado $[Q^+]_n[Y^n]$ pone a disposición una variedad de posibles compuestos iónicos $[Q^+]_n[Z^n]$ casi en un "sistema modular" de manera sencilla, a precio razonable, con eficacia y alta calidad, caracterizan el concepto antes mencionado de "Proceso de producción modular", que se diferencia bastante de todos los procesos de producción convencionales conocidos hasta el momento. Los aniones $[Z^n]$ y $[H_mZ^{(n-m)}]$ accesibles de ese modo no se limitan a los pocos aniones usuales hasta ahora como por ejemplo tetrafluoroborato $[BF_4^-]$, Hexafluorofosfato $[PF_6^-]$, Bis-(trifluorometilsulfonil)imida $[(CF_3SO_2)_2N^-]$, Trifluorometanosulfonato $[CF_3SO_2^-]$, Trifluoracetato $[CF_3CO_2^-]$, Metanosulfonato $[CH_3SO_2^-]$, acetato, cloruro, bromuro, alquilsulfato, etc. (lista incompleta).

1b) Intercambio del ión de carbonato en una reacción de metátesis:

Otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención aprovecha la poca solubilidad de determinados carbonatos metálicos (como por ejemplo, carbonato de calcio, de estroncio, de bario, de cinc y de manganeso, lista incompleta):



En este caso, en un tipo de reacción conocido como "metátesis" (vea "Intercambio de aniones mediante metátesis", introducción a la descripción), una sal metálica adecuada $[M^{2+}][Z^n]_{2/n}$ (preferentemente una sal de estroncio, sal de bario, sal de cinc o sal de manganeso, particularmente una sal de calcio) reacciona con el precursor de carbonato iónico $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$. Aquí la fuerza motriz de esta reacción es también la poca solubilidad de los carbonatos metálicos que precipitan $[M^{2+}][CO_3^{2-}]$.

], aún cuando estos carbonatos metálicos (preferentemente carbonato de estroncio, de bario, de cinc o de manganeso, preferentemente carbonato de calcio) ya son difícilmente solubles en la solución acuosa, de manera que toda la reacción de metátesis se puede llevar a cabo en solución acuosa o acuosa-orgánica, pero también en solución orgánica (uso de disolventes tales como alcohol, cetona, éster, sulfóxido, éter, nitrilo, aromáticos, etc.) o, en caso de que el precursor de carbonato iónico $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$ sea un líquido, también se puede realizar sin disolvente.

Hasta ahora, con los procedimientos usuales esto solo era posible utilizando precursores halogenados y sales de plata muy caras, a menudo sensibles a la luz y en parte tóxicas precipitando haluros de plata difícilmente solubles o se trabajaba sin agua con sales metálicas económicas en disolventes orgánicos secos con tiempos de reacción típicos de días a semanas (vea "Intercambio de aniones mediante metátesis", introducción a la descripción). En el procedimiento de acuerdo con la invención, se usan sales económicas como por ejemplo las sales de calcio particularmente preferidas en lugar de las caras sales de plata; la reacción es acuosa y, por tanto, se realiza de manera rápida y sencilla, por ejemplo, el carbonato de calcio que precipita es inofensivo desde el punto de vista toxicológico, y desde el inicio se evitan los molestos rastros de haluro.

La figura 4 que aparece a continuación muestra la síntesis de 1-Butil-3-metilimidazoliolactato a partir 1-Butil-3-metilimidazolcarbonato y la sustancia química industrial lactato de calcio como posible ejemplo de este nuevo procedimiento:

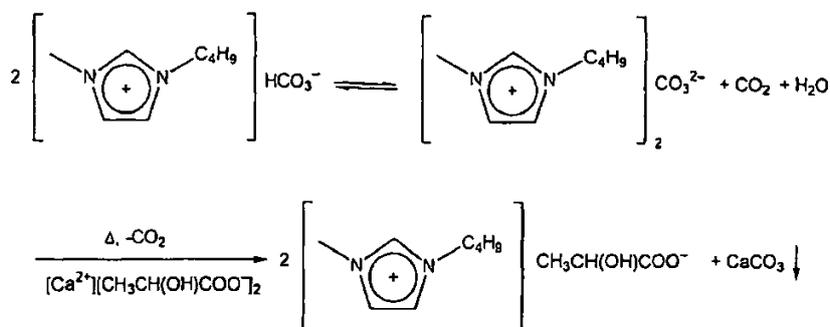


Figura 4

Para la síntesis del precursor de carbonato iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ (módulo de síntesis catiónica) que puede ser él mismo un líquido iónico – se pueden utilizar los procedimientos descritos a continuación como 2a) hasta 2e), donde los radicales descritos como R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R¹, R², R³, R⁴ pueden ser iguales, parcialmente iguales o diferentes. Estos radicales R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R¹, R², R³, R⁴ pueden ser radicales alquílicos lineales, cíclicos, ramificados, saturados o no saturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono o policíclicos o derivados de estos radicales sustituidos por otros grupos funcionales, donde R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R¹, R², R³, R⁴ también pueden estar enlazados entre sí (radical polivalente).

2a) Cuaternización con ésteres orgánicos de ácido carbónico:

Como compuestos de partida de esta síntesis particularmente preferida para la preparación del precursor iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ se utilizan amina NR¹R²R³, fosfina PR¹R²R³, sulfuro SR¹R² lineales o cíclicos o heteroaromáticos de nitrógeno, de fósforo, de azufre análogos, que en una reacción de sustitución corroen a un éster de ácido carbónico R⁴O(CO)OR⁵ orgánico nucleófilo (vea la figura 5 a continuación):

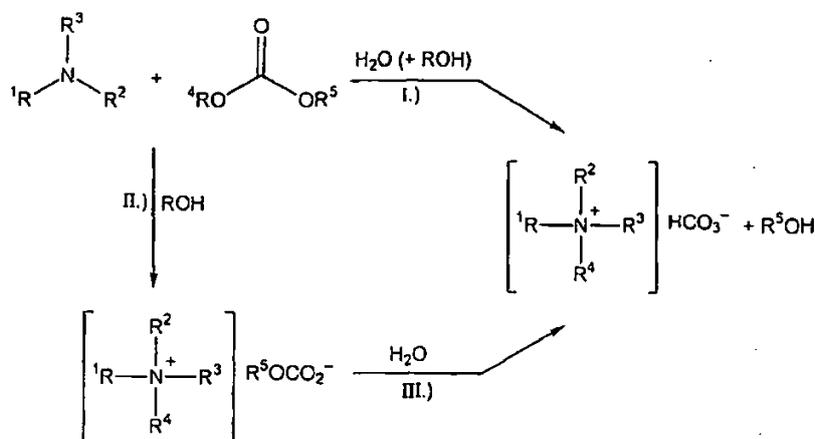


Figura 5

- 5 Como ejemplo de una amina $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, en la solución acuosa se forma directamente el correspondiente carbonato de hidrógeno amoniacal $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{HCO}_3^-]$ (ver I. en la figura 5). Como disolvente auxiliar, si fuera necesario aquí se puede añadir, además de agua, un disolvente polar como alcoholes moleculares bajos, dimetilformamida, acetonitril etc.; sin embargo, también es posible realizar una reacción puramente acuosa en 2 fases, agitando fuertemente.
- 10 Si se realiza la reacción con los disolventes polares antes mencionados sin añadir agua (ver II. en la Figura 5), se obtiene el correspondiente monoalquilcarbonato de amonio o monoarilcarbonato de amonio $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{R}^5\text{OCO}_2^-]$. Este se puede aislar o convertir mediante hidrólisis (ver III.) en el correspondiente carbonato de hidrógeno amoniacal $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{HCO}_3^-]$. La síntesis industrial de carbonato de hidrógeno amoniacal cuaternario muy puro para la extracción electroquímica de hidróxidos de amonio cuaternarios se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana No. 4776929.
- 15 Contrario a los reactivos de cuaternización usuales hasta el momento, tales como alquilhaluro o arilhaluro, dialquilsulfato o diarilsulfato etc. (ver "Alquilación o arilación a una sal cuaternaria", en la introducción a la descripción) los carbonatos orgánicos $\text{R}^4\text{O}(\text{CO})\text{OR}^5$ usados tales como, por ejemplo, dietilcarbonato, dibutilcarbonato o 1,3-Dioxolan-2-ona cíclico (lista incompleta) son inofensivos desde el punto de vista toxicológico para los humanos y el medioambiente (WGK1, clase de toxicidad CH: Libre, no perjudicial para la atmósfera) y fáciles de eliminar.
- 20

2b) Metátesis general con carbonato y carbonato de hidrógeno:

- 25 Algunos precursores iónicos $[\text{Q}^+]_n[\text{Y}^{n-}]$, que no son accesibles mediante la cuaternización con ésteres orgánicos de ácido carbónico, se pueden fabricar con la reacción de metátesis ya descrita (vea d. "Intercambio de aniones mediante metátesis", introducción a la descripción), como muestra la figura 6:

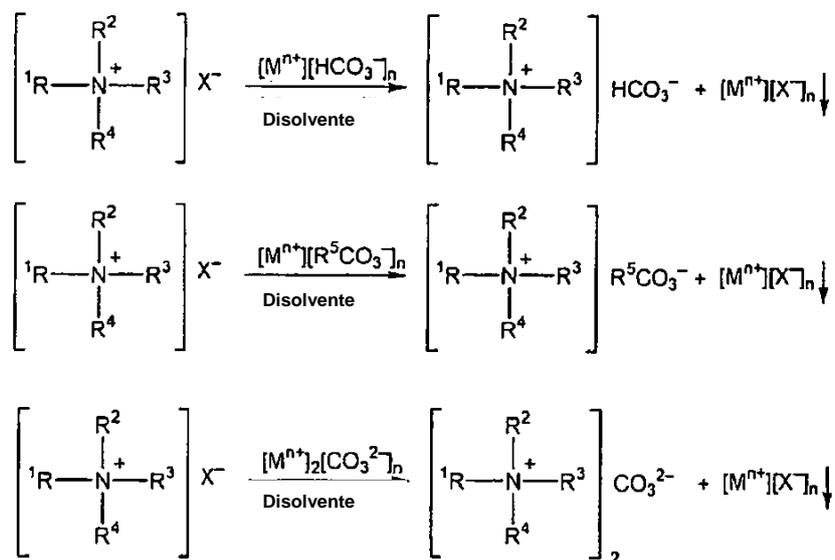


Figura 6

5 Tomando como ejemplo un compuesto de amonio cuaternario $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{X}^-]$, obtenido mediante alquilación o arilación de una amina terciaria $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$ (vea "Alquilación o arilación a una sal cuaternaria", en la introducción de la descripción), ahora se puede añadir carbonato de hidrógeno $[\text{M}^{n+}][\text{HCO}_3^-]_n$, carbonato $[\text{M}^{n+}]_2[\text{CO}_3^{2-}]_n$ o un monoalquilcarbonato o monoarilcarbonato $[\text{M}^{n+}][\text{R}^5\text{CO}_3^-]_n$ en un disolvente adecuado, seco eliminando la humedad atmosférica, donde $[\text{M}^{n+}]$ representa un catión metálico adecuado. Mediante agitación se forma el compuesto iónico deseado en forma de carbonato de hidrógeno amoniacal cuaternario $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{HCO}_3^-]$, un carbonato de amonio cuaternario $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]_2[\text{CO}_3^{2-}]$ o monoalquilcarbonato de amonio o monoarilcarbonato de amonio cuaternario $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{R}^5\text{CO}_3^-]$, donde precipita la correspondiente sal alcalina o sal alcalinotérrica $[\text{M}^{n+}][\text{X}^-]$ como sólido y se separa mediante filtración. Luego el compuesto iónico deseado se obtiene mediante destilación del disolvente.

15 2c) Metátesis especial de sulfato con carbonatos alcalinotérreos:

Los sulfatos alcalinotérreos (a excepción del sulfato de magnesio) son muy solubles en agua (solubilidad en g/100g de agua. CaSO_4 0,205 (25°C); SrSO_4 0,0135 (25°C); BaSO_4 0,00031 (20°C) Fuente: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83^{era} edición, 2002, ISBN 0-8493-0483-0), mientras los carbonatos de hidrógeno alcalinotérreos muestran relativamente buena solubilidad (CD Römpp Chemie Lexikon - Versión 1.0, Stuttgart / Nueva York: Editorial Georg Tieme, 1995). Por tal motivo, este sistema de iones es muy apropiado para fabricar, mediante una reacción de metátesis especial, carbonato de hidrógeno de amonio, de fosfonio, de sulfonio o heteroaromático análogo cuaternario $[\text{Q}]^+[\text{HCO}_3^-]$. Los carbonatos de hidrógeno alcalinotérreos correspondientes se pueden producir fácilmente a partir de la solución acuosa de carbonatos alcalinotérreos difícilmente solubles mediante reacción con dióxido de carbono, sin embargo no se conocen como sólidos aislados. Como sustancias de partida para esta metátesis se utilizan en este caso sulfato de amonio, sulfato de fosfonio, sulfato de sulfonio cuaternario o un sulfato heteroaromático análogo $[\text{Q}]_2^+[\text{SO}_4^{2-}]$ que son fácilmente accesibles mediante alquilación o arilación de aminas $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, fosfinas $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, sulfuros SR^1R^2 o heteroaromáticos de nitrógeno, de fósforo, de azufre análogos lineales o cíclicos por medio de sulfatos orgánicos $\text{R}^4\text{O}(\text{SO}_2)\text{OR}^5$ e hidrólisis subsiguiente:

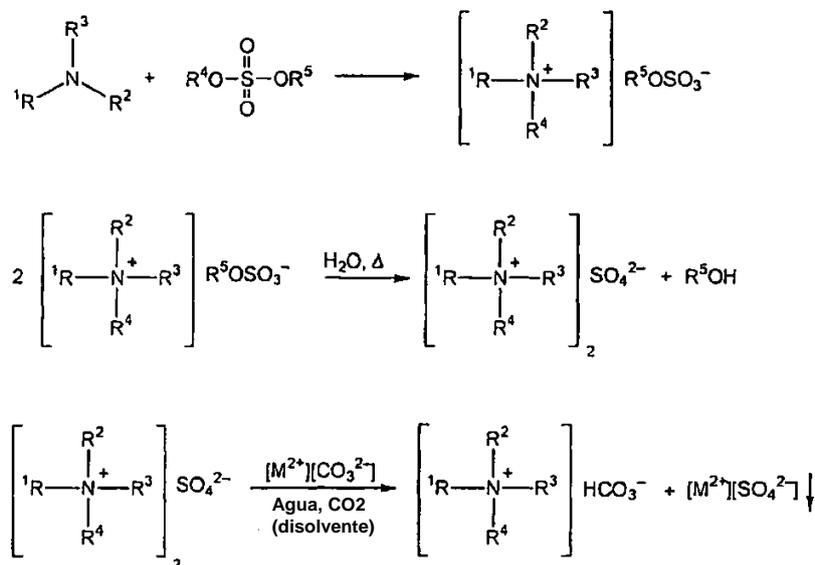


Figura 7

5 La figura 7 muestra una síntesis típica tomando como ejemplo de amina $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$: La amina terciaria se hace reaccionar en una reacción de conocimiento general con alquilsulfato o arilsulfato $\text{R}^4\text{O}(\text{SO}_2)\text{OR}^5$. Este fuerte medio de alquilación o arilación cuaterna la amina al correspondiente monoalquilsulfato de amonio o monoarilsulfato de amonio $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{R}^5\text{SO}_4^-]$, que se hidroliza totalmente en un paso posterior en solución acuosa (si es necesaria la adición de disolventes polares) en el sulfato correspondiente $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]_2[\text{SO}_4^{2-}]$. El alcohol R^5OH producido de esta manera puede permanecer en la mezcla de reacción o se puede separar mediante destilación. A temperaturas $> 100^\circ\text{C}$, los sulfatos moleculares bajos $\text{R}^4\text{O}(\text{SO}_2)\text{OR}^5$, como por ejemplo el dimetilsulfato, reaccionan también directamente al correspondiente sulfato de amonio $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]_2[\text{SO}_4^{2-}]$, de manera que no es necesario el paso de hidrólisis.

15 El sulfato de amonio $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]_2[\text{SO}_4^{2-}]$ así preparado puede permanecer en el recipiente de reacción y ahora se mezcla en solución acuosa (o solución acuosa-orgánica, en caso de que sea necesario añadir un disolvente polar a la solución) con carbonato alcalinotérreo $[\text{M}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$, donde se puede emplear preferentemente carbonato de calcio, pero también carbonato de estroncio y de bario. Mediante agitación fuerte se añade dióxido de carbono gaseoso o dióxido de carbono ("hielo seco"); donde los carbonatos alcalinotérreos difícilmente solubles se convierten en los correspondientes carbonatos de hidrógeno alcalinotérreos poco solubles $[\text{M}^{2+}][\text{HCO}_3^-]_2$.

20 Los cationes de calcio, de estroncio o de bario disueltos liberados de esa forma, reaccionan inmediata y constantemente (según la velocidad de formación del carbonato de hidrógeno) con los iones de sulfato presentes y forman sulfato de calcio, sulfato de estroncio o sulfato de bario difícilmente soluble que precipita como sólido. Después de la reacción y separación de los sulfatos alcalinotérreos precipitados $[\text{M}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ mediante filtración, se puede aislar el carbonato de hidrógeno amoniacal $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{HCO}_3^-]$ correspondiente mediante destilación de la mezcla de disolvente acuoso, donde este se convierte en parte o totalmente en el carbonato de amonio $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]_2[\text{CO}_3^{2-}]$ correspondiente después del conocido equilibrio $2[\text{HCO}_3^-] \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mediante el escape del dióxido de carbono.

2d) Reacción de hidróxidos y alcoholatos con dióxido de carbono:

30 Otra posibilidad de síntesis del precursor iónico $[\text{Q}^+]_n[\text{Y}^n]$ la representa la reacción de hidróxidos $[\text{Q}^+][\text{OH}^-]$ y alcoholatos $[\text{Q}^+][\text{RO}^-]$ cuaternarios con dióxido de carbono (Synthesis, (1), 33-4; 1985 und Journal of Organic Chemistry, 67(23), 8287-8289; 2002). En el caso del hidróxido se utiliza como disolvente agua y/o un disolvente polar, en el caso del alcoholato solo se utiliza un disolvente polar y aprótico si se deben producir los correspondientes monoalquilcarbonatos o monoarilcarbonatos $[\text{Q}^+][\text{ROCO}_2^-]$, en caso contrario, el alcoholato reacciona entonces a hidróxidos y alcoholes libres

$[Q^+][RO] + H_2O \rightarrow [Q^+][OH] + ROH$, que, sin embargo, se pueden convertir de nuevo con CO_2 en carbonato de hidrógeno $[Q^+][HCO_3]$.

- 5 Tomando como ejemplo un hidróxido de amonio cuaternario $[R^1R^2R^3R^4N^+][OH]$ o alcoholato de amonio $[R^1R^2R^3R^4N^+][R^5O]$, la figura muestra la síntesis cuaternaria del carbonato de hidrógeno amoniaco $[R^1R^2R^3R^4N^+][HCO_3]$ o del monoalquilcarbonato de amonio o monoarilcarbonato de amonio $[R^1R^2R^3R^4N^+][R^5OCO_2]$.

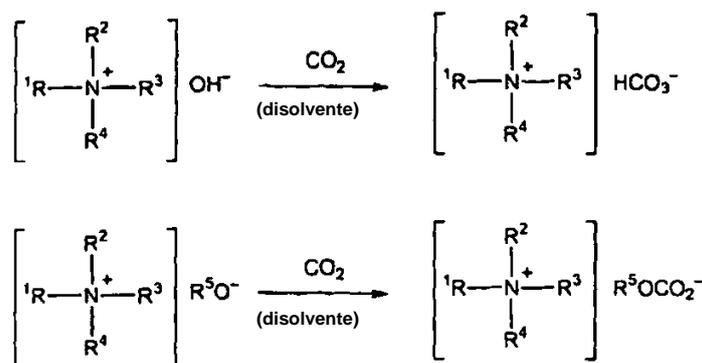


Figura 8

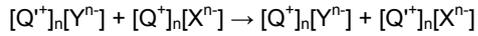
10 2e) Intercambio de líquidos iónicos con carbonatos cuaternarios de cadena media a larga

Los compuestos cuaternarios de cadena media a larga $[Q^+]_n[Y^n]$ fabricados, por ejemplo, en uno de los procesos descritos anteriormente de 2a - 2d, donde

- 15 $[Q^+]$ es un catión de amonio cuaternario $[R^1R^2R^3R^4N^+]$, de fosfonio $[R^1R^2R^3R^4P^+]$ o de sulfonio $[R^1R^2R^3R^4S^+]$ o un heteroaromático cuaternizado de nitrógeno, de fósforo o de azufre análogo, donde los radicales R^1, R^2, R^3 y R^4 son todos iguales, parcialmente iguales o diferentes, donde los radicales R^1, R^2, R^3 y R^4 son radicales alquílicos lineales, cíclicos, ramificados, saturados o no saturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono o policíclicos o derivados de estos radicales sustituidos por otros grupos
- 20 funcionales, y donde R^1, R^2, R^3 y R^4 también pueden estar enlazados entre sí (radical polivalente), donde al menos uno de los radicales R^1, R^2, R^3, R^4 contienen 4 - 30 átomos de carbono, donde $[Y^n]$ es un carbonato de hidrógeno $[HCO_3]$, carbonato $[CO_3^{2-}]$, monoalquilcarbonato o monoarilcarbonato $[ROCO_2]$, y donde R es un radical alquílico lineal, cíclico, ramificado, saturado o no saturado, aromático o heteroaromático mono o policíclico o $[ROCO_2]$ es otro carbonato mono sustituido, poseen la capacidad de intercambio de líquidos iónicos en una
- 25 solución acuosa o acuosa-orgánica (añadiendo disolventes auxiliares polares como alcoholes inferiores, cetonas, sulfóxidos, éteres, nitrilos, etc.): Estos compuestos cuaternarios de cadena media a larga, debido a los muy polares e hidrófilos aniones de carbonato $[Y^n]$ siguen siendo de bien a moderadamente solubles en agua, mientras que los compuestos $[Q^+]_n[X^n]$ correspondientes con la longitud de cadena adecuada son por lo general no polares, hidrófobos y, por tanto, compuestos no
- 30 solubles en agua, donde $[X^n]$, puede ser, por ejemplo, un anión de cloruro, de bromuro, de yodo, de sulfato, de fosfato, de p-toluolsulfonato, de metanosulfonato, de trifluorometanosulfonato, de trifluoroacetato (lista incompleta) o cualquier otro anión, que – como ya describimos – con los cationes $[Q^+]$ forma compuestos no solubles en agua.

- 35 Esta circunstancia se puede aprovechar para la síntesis de precursores iónicos $[Q^+]_n[Y^n]$ (vea más adelante en la descripción) que no son accesibles sintéticamente, por ejemplo, con los métodos 2a - 2d:

- 40 Para ello, se hace reaccionar un compuesto cuaternario de cadena media a larga $[Q^+]_n[Y^n]$ con un compuesto cuaternario $[Q^+]_n[X^n]$ en solución acuosa o acuosa-orgánica producido mediante la cuaternización clásica, de conocimiento general de una correspondiente amina $NR^1R^2R^3$, fosfina $PR^1R^2R^3$, sulfuro SR^1R^2 lineal o cíclico o heteroaromáticos de nitrógeno, de fósforo, de azufre análogos con, por ejemplo, alquilhaluro o arilhaluro, p-toluolsulfonata, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, trifluoroacetato, o dialquilsulfato o diarilsulfato (lista incompleta) y que porta el catión deseado $[Q^+]$:



5 Después de la reacción, el compuesto $[Q^+]_n[X^n]$ se separa como fase líquida, soluble en agua (o según la temperatura como sólido cristalino o ceroso) y el precursor iónico deseado $[Q^+]_n[Y^n]$ se mantiene en la fase acuosa, de la cual puede ser aislado (después de la separación del compuesto $[Q^+]_n[X^n]$) mediante eliminación del agua o de la mezcla de disolvente acuoso (evaporación, destilación).

10 Una ventaja esencial de este procedimiento radica – al igual que el procedimiento 2c. “Metátesis especial de sulfato con carbonatos alcalinotérreos” - en el empleo de agua o de sistemas de disolvente acuosos orgánicos: No hay que trabajar eliminando la humedad atmosférica (como, por ejemplo, en el caso del “Intercambio de aniones producidos por metátesis” descrito en la descripción como d.) y además se eleva considerablemente la seguridad contra incendio, de manera que en particular se facilita claramente una producción industrial.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos, sólidos iónicos o mezclas de los mismos a partir de módulos de síntesis catiónica $[Q^+]_n[Y^n]$ y módulos de síntesis aniónica, donde $[Q^+]$ es un catión de amonio cuaternario $[R^1R^2R^3R^4N^+]$, de fosfonio $[R^1R^2R^3R^4P^+]$ o de sulfonio $[R^1R^2R^3S^+]$ o un heteroaromático cuaternizado de nitrógeno, de fósforo o de azufre análogo, donde los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son todos iguales, parcialmente iguales o diferentes, donde los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son radicales alquílicos lineales, cíclicos, ramificados, saturados o no saturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono o policíclicos o derivados de estos radicales sustituidos por otros grupos funcionales, y donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 también pueden estar enlazados entre sí (radical polivalente), donde $[Y^n]$ es un carbonato de hidrógeno $[HCO_3^-]$, carbonato $[CO_3^{2-}]$, monoalquilcarbonato o monoarilcarbonato $[ROCO_2^-]$, y donde R es un radical alquílico lineal, cíclico, ramificado, saturado o no saturado, aromático o heteroaromático mono o policíclico o $[ROCO_2^-]$ es otro carbonato mono sustituido.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** preferentemente se mezclan módulos de síntesis catiónica almacenables con módulos de síntesis aniónica en un proceso de producción modular para obtener compuestos iónicos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el módulo de síntesis catiónica $[Q^+]_n[Y^n]$ se mezcla en una reacción de ácido de Brønstedt/base con un ácido de Brønstedt n-básico H_nZ como módulo de síntesis aniónica, por lo cual el anión de carbonato, de carbonato de hidrógeno, de monoalquilcarbonato o de monoarilcarbonato $[Y^n]$ escapa como dióxido de carbono gaseoso y se sustituye por el anión deseado $[Z^n]$ y se obtiene como subproducto agua y en el caso del monoalquilcarbonato o monoarilcarbonato $[ROCO_2^-]$ se obtienen los alcoholes ROH correspondientes.
4. Procedimientos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la adición del ácido de Brønstedt n-básico H_nZ tiene lugar en sustancia o disuelto en agua y/u otros disolventes estequiométricos o en exceso.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la adición del ácido de Brønstedt n-básico H_nZ también puede ocurrir con una estequiometría tal, que no se produzca el anión conjugado completamente disociado $[Z^n]$, sino que se produzcan los correspondientes aniones protonados $[H_mZ^{(n-m)}]$, $m < n$.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo en un disolvente acuoso, acuoso-orgánico u orgánico (adición de disolventes polares tales como alcoholes inferiores, cetonas, sulfóxidos, éteres, nitrilos), o – en el caso de que el módulo de síntesis catiónica $[Q^+]_n[Y^n]$ sea líquido, también se puede realizar sin disolventes.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la reacción ácido/base se acelera colocándola al vacío.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en un tipo de reacción conocido como "Metátesis", una sal metálica adecuada $[M^{2+}][Z^n]_{2/n}$ como módulo de síntesis aniónica, preferentemente una sal de estroncio, sal de bario, sal de cinc, sal de manganeso o sal de calcio, reacciona con el precursor de carbonato $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$ como módulo de síntesis catiónica, precipitando metalcarbonato difícilmente soluble $[M^{2+}][CO_3^{2-}]$, de manera que el ión de carbonato del precursor de carbonato $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$ se sustituye por el anión deseado $[Z^n]$.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 u 8, **caracterizado porque** el carbonato metálico difícilmente soluble $[M^{2+}][CO_3^{2-}]$ que precipita se separa del compuesto iónico deseado $[Q^+]_n[Z^n]$ mediante filtración, centrifugación u otros procedimientos adecuados.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2, 8 o 9, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo en un disolvente acuoso, acuoso-orgánico u orgánico (adición de disolventes polares tales como alcoholes inferiores, cetonas, sulfóxidos, éteres, nitrilos), o – en el caso de que el módulo de síntesis catiónica $[Q^+]_n[Y^n]$ y el compuesto iónico deseado $[Q^+]_n[Z^n]$ sean líquidos - también se puede realizar sin disolventes.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones de 3 a 7, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo por lotes, semilote o continua.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la mezcla de reacción se agita, se sacude o se mezcla de otro modo.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** después de terminada la reacción el disolvente se elimina mediante destilación, destilación al vacío, evaporación de película delgada, evaporación por rotación u otros procedimientos adecuados.
- 10 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** se utilizan sustancias químicas industriales usuales en el comercio.
- 15 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** como disolvente se usan sistemas acuosos.
- 16 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** los módulos de síntesis catiónica almacenables reaccionan con los módulos de síntesis aniónica solo justo antes de la producción del compuesto iónico.
- 20 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** no se emplea ningún compuesto de halógeno y / o compuesto de plata.
- 25 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** el precursor de carbonato iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ (módulo de síntesis catiónica) se produce mediante cuaternización de aminas lineales o cíclicas en $NR^1R^2R^3$, fosfinas $PR^1R^2R^3$, sulfuros SR^1R^2 o heteroaromáticos de nitrógeno, fósforo, azufre análogos en una reacción de sustitución nucleófila con ésteres orgánicos de ácido carbónico $R^4O(CO)OR^5$, donde los radicales R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 son todos iguales, parcialmente iguales o diferentes y donde los radicales son radicales alquílicos lineales, cíclicos, ramificados, saturados o no saturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono o policíclicos o derivados de estos radicales sustituidos por otros grupos funcionales, donde R^1, R^2, R^3 y R^4, R^5 también pueden estar enlazados entre sí (radical polivalente).
- 30 19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** el precursor de carbonato iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ (módulo de síntesis catiónica) se produce mediante la "metátesis" de un precursor ya iónico $[Q^+]_n[X^n]$, donde en un disolvente adecuado, seco eliminando la humedad atmosférica, se añade un carbonato de hidrógeno $[M^{n+}][HCO_3]_n$, un carbonato $[M^{n+}]_2[CO_3]_n$ o un monoalquilcarbonato o monoarilcarbonato $[M^{n+}][R^5CO_3]_n$, donde $[M^{n+}]$ representa un catión metálico adecuado y R es un radical alquílico lineal, cíclico, ramificado, saturado o no saturado, un radical aromático o heteroaromático mono o policíclico o un derivado de estos radicales sustituido por otros grupos funcionales y mediante agitación se forma el compuesto iónico deseado $[Q^+]_n[Y^n]$ (módulo de síntesis catiónica) y precipita la correspondiente sal alcalina o alcalinotérrea $[M^{n+}][X]$ como sólido y se separa especialmente mediante filtración.
- 35 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17 o 19, **caracterizado porque** $[Y^n]$ es carbonato de hidrógeno $[HCO_3]$, $[X^n]$ es sulfato $[SO_4^{2-}]$ y $[M^{n+}]$ es estroncio o bario, preferentemente en particular un catión de calcio, donde el amonio cuaternario, fosfonio, sulfonio o sulfato heteroaromático análogo $[Q]_2^+[SO_4^{2-}]$ se produjo mediante alquilación o arilación de aminas $NR^1R^2R^3$, fosfinas $PR^1R^2R^3$, sulfuros SR^1R^2 lineales o cíclicos o heteroaromáticos de nitrógeno, de fósforo, de azufre análogos por medio de sulfatos orgánicos $R^4O(SO_2)OR^5$ y donde la sal metálica añadida al sulfato $[Q]_2^+[SO_4^{2-}]$ es carbonato de hidrógeno $[M^{n+}][HCO_3]_2$, producido con anterioridad o *in situ* en solución acuosa o acuosa-orgánica mediante la reacción del correspondiente carbonato alcalinotérreo difícilmente soluble $[M^{n+}][CO_3]_2$ por medio de dióxido de carbono, donde el sulfato de estroncio, de bario o de calcio difícilmente soluble se separa especialmente mediante filtración y también los radicales R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 son todos iguales, parcialmente iguales o diferentes y donde los radicales son radicales alquílicos lineales, cíclicos, ramificados, saturados o no saturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono o policíclicos o derivados de estos radicales sustituidos por otros grupos funcionales, donde R^1, R^2, R^3 y R^4, R^5 también pueden estar enlazados entre sí (radical polivalente).
- 40 21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** el precursor de carbonato iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ (módulo de síntesis catiónica) se produce mediante la reacción de hidróxidos $[Q^+][OH]$ y alcoholatos $[Q^+][RO]$ cuaternarios con dióxido de carbono, donde R es un radical alquílico lineal, cíclico, ramificado, saturado o no saturado, un radical aromático o heteroaromático mono o policíclico o un derivado de estos radicales sustituido por otros grupos funcionales.
- 55

22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** el precursor de carbonato iónico $[Q^+]_n[Y^n]$ (módulo de síntesis catiónica) se produce mediante el intercambio de líquidos iónicos entre un compuesto cuaternario de cadena media a larga $[Q^+]_n[Y^n]$ y un compuesto cuaternario $[Q^+]_n[X^n]$ en solución acuosa o acuosa-orgánica según



donde $[Q^+]$ es un catión cuaternario de amonio $[R^1R^2R^3R^4N^+]$, de fosfonio $[R^1R^2R^3R^4P^+]$ o de sulfonio $[R^1R^2R^3S^+]$ o un heteroaromático cuaternario de nitrógeno, de fósforo o de azufre análogo,

donde los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son todos iguales, parcialmente iguales o diferentes,

donde los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son radicales alquílicos lineales, cíclicos, ramificados, saturados o no saturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono o policíclicos o derivados de estos radicales sustituidos por otros grupos funcionales, y

donde $R^1R^2R^3R^4$ también pueden estar enlazados entre sí (radical polivalente),

donde al menos uno de los radicales $R^1R^2R^3R^4$ contiene 4 - 30 átomos de carbono,

donde $[Y^n]$ es un carbonato de hidrógeno $[HCO_3^-]$, carbonato $[CO_3^{2-}]$, monoalquilcarbonato o monoarilcarbonato $[ROCO_2^-]$, y donde R' es un radical alquílico lineal, cíclico, ramificado, saturado o no saturado, aromático o heteroaromático mono o policíclico o $[ROCO_2^-]$ es otro carbonato mono sustituido,

donde $[Q^+]$ es el catión deseado del precursor iónico,

donde $[X^n]$, puede ser un cloruro, bromuro, yodo, sulfato, fosfato, p-toluolsulfonato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, trifluoroacetato o cualquier otro anión, producido mediante una reacción de cuaternización clásica de aminas $NR^1R^2R^3$, fosfinas $PR^1R^2R^3$, sulfuros SR^1R^2 lineales o cíclicos o heteroaromáticos de nitrógeno, fósforo, azufre análogos,

donde $[Q^+]_n[X^n]$ se separa como fase no soluble en agua después de realizado el intercambio de líquidos iónicos,

donde el precursor iónico deseado $[Q^+]_n[Y^n]$ queda en la solución acuosa o acuosa-orgánica después de la separación de la fase no soluble en agua $[Q^+]_n[X^n]$,

y donde este precursor $[Q^+]_n[Y^n]$, finalmente, se puede obtener mediante la separación del disolvente (evaporación, destilación).