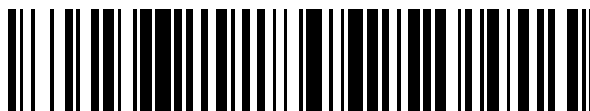


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 834**

51 Int. Cl.:

C07D 233/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2008 E 08859028 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2229366**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de mezclas que contienen sales de imidazolio**

30 Prioridad:

12.12.2007 EP 07122977

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

28.06.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SIEMER, MICHAEL;
MAASE, MATTHIAS y
RICHTER, INGO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 409 834 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la elaboración de mezclas que contienen sales de imidazolio

La invención se refiere a un procedimiento para el aclarado de mezclas que contienen sales de imidazolio, caracterizado porque las mezclas se tratan con un agente oxidante.

- 5 Las sales de imidazolio tienen un gran significado técnico de aplicación como líquidos iónicos. Bajo el concepto líquidos iónicos se entiende sales con un punto de fusión menor que 200°C, en especial sales líquidas a temperatura ambiente.

Los líquidos iónicos, en especial sales de imidazolio, son apropiados, por ejemplo, como disolvente en muchas aplicaciones técnicas, por ejemplo también para la disolución de celulosa.

- 10 Por lo tanto, son deseables procedimientos lo más sencillos y económicos posible para la obtención de tales sales de imidazolio en máxima pureza y calidad.

En la WO 91/14678 se describe un procedimiento de una etapa para la obtención de sales de imidazolio a partir de un compuesto α -dicarbonílico, un aldehído, una amina y un ácido (procedimiento de Arduengo).

- 15 En este procedimiento se obtiene en general una mezcla oscura a teñida de negro, que contiene las sales de imidazolio deseadas. El color de la mezcla se puede atribuir evidentemente a un contenido en productos secundarios.

- 20 Se describe un procedimiento de varias etapas, por ejemplo, en la WO 2005/021484. En este procedimiento se obtiene en primer lugar un 1-imidazol monosustituido. Este 1-imidazol se puede obtener mediante destilación a partir de la mezcla obtenida, oscurecida. Sólo a continuación se efectúa la formación de la sal de 1,3-imidazolio mediante reacción con un carbonato de dialquilo (procedimiento de carbonato). Sería ventajoso poder prescindir del paso de procedimiento de separación de 1-imidazol.

- 25 Por lo tanto, es tarea de la presente invención un procedimiento lo más sencillo posible para la mejora de la obtención de mezclas que contienen sales de imidazolio. Las mezclas tendrán propiedades ópticas y técnicas de aplicación satisfactorias, y serán lo más apropiadas posible sin elaboración subsiguiente, o bien sin separación de los imidazoles 1,3-disustituídos para aplicaciones técnicas, por ejemplo como disolvente para celulosa.

Por consiguiente, se encontró el procedimiento definido al inicio.

Respecto a las mezclas

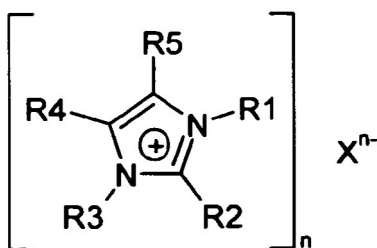
- 30 En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente mezclas que resultan de la obtención de sales de imidazolio a partir de compuestos carbonílicos y aminas, y en caso dado otros compuestos. En especial se trata de mezclas que contienen sales de imidazolio N,N-disustituídas.

Por ejemplo, se puede tratar de mezclas que se obtienen mediante reacción de un compuesto α -dicarbonílico, un aldehído, al menos una amina y un ácido para dar sal de imidazolio, y en caso dado intercambio subsiguiente del anión (procedimiento de Arduengo).

- 35 También se puede tratar de mezclas que se obtienen mediante reacción de un compuesto α -dicarbonílico, un aldehído, una amina y amoníaco, para dar el imidazol monosustituido, subsiguiente reacción con un carbonato de dialquilo para dar la sal de imidazolio 1,3-disustituída, y en caso dado intercambio subsiguiente del anión (procedimiento de carbonato). Hasta la fecha se separó en general el imidazol monosustituido, obtenido según la primera etapa, de la mezcla teñida, que contiene productos secundarios. Esta separación ya no es necesaria con la oxidación según la invención. La oxidación según la invención se puede llevar a cabo con la mezcla, que contiene el imidazol monosustituido, o también con la mezcla que contiene el imidazol disustituido, según la 2ª etapa.

- 40 En ambos procedimientos anteriores, la oxidación se puede efectuar antes o después de intercambio aniónico subsiguiente. La oxidación se efectúa preferentemente antes de un intercambio aniónico, si se proyecta el mismo.

De modo especialmente preferente se emplean mezclas que contienen sales de imidazolio 1,3-disustituídas de la fórmula I



donde

R1 y R3, independientemente entre sí en cada caso, representan un mismo resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono,

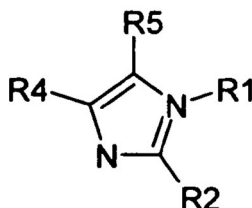
- 5 R2, R4 y R5, independientemente entre sí, representan un átomo de H, o un resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono,

X representa un anión, y

n representa 1, 2 o 3.

- 10 Tales mezclas, como se ha indicado anteriormente, se obtienen según el procedimiento de Arduengo o según la segunda etapa del procedimiento de carbonato.

Del mismo modo se emplean mezclas que contienen imidazoles sustituidos de la fórmula II



donde

R1 representa un resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono,

- 15 R2, R4 y R5, independientemente entre sí, representan un átomo de H o un resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono y, como se ha indicado anteriormente, se obtienen según la primera etapa del procedimiento de carbonato.

Las siguientes explicaciones se refieren tanto a compuestos de la fórmula I, como también a aquellos de la fórmula II, refiriéndose sólo a la fórmula I todos los datos respecto a R3, X y n.

- 20 De modo independiente entre sí, R1 y R3 representan preferentemente un resto orgánico con 1 a 10 átomos de carbono. El resto orgánico puede contener también otros heteroátomos, en especial átomos de oxígeno, por ejemplo grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster o grupos carbonilo.

R1 y R3 representan en especial un resto hidrocarburo, que puede contener en todo caso, además de carbono e hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster o grupos carbonilo.

- 25 Independientemente entre sí, R1 y R3 representan de modo especialmente preferente un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, en especial con 1 a 10 átomos de carbono, que no contiene otros heteroátomos, por ejemplo oxígeno o nitrógeno. El resto hidrocarburo puede ser alifático (incluyéndose también grupos alifáticos insaturados) o aromático, o contener grupos tanto aromáticos, como también alifáticos. R1 y R2 representan preferentemente un resto hidrocarburo alifático.

- 30 Como restos hidrocarburo cítense, por ejemplo, el grupo fenilo, el grupo bencilo, un grupo fenilo o grupo bencilo sustituido por uno o varios grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alquilo y grupos alquenilo, en especial el grupo alilo.

ES 2 409 834 T3

De modo muy especialmente preferente, R1 y R3 representan un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono. Como grupo alquilo es especialmente preferente un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, en una forma de ejecución especial, en el caso del grupo alquilo se trata de un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

5 De modo muy especialmente preferente, R1 y R3 representan independientemente entre sí un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo o terc-butilo, teniendo especial significado el grupo metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

En una forma de ejecución preferente, R1 y R3 en la fórmula I representan respectivamente el mismo resto orgánico, por lo tanto, en el caso de las sales de imidazolio de la fórmula I se trata en especial de sales de imidazolio simétricas, disubstituidas.

10 En una forma de ejecución igualmente preferente, en el caso de las sales de imidazolio de la fórmula I se trata de mezclas de sales de imidazolio con diversos restos R1 y R3. Tales mezclas son obtenibles mediante empleo de diferentes aminas, por ejemplo en el caso de aminas primarias con grupos alquilo diferentes. Por consiguiente, la mezcla obtenida contiene tanto sales de imidazolio en las que R1 y R3 son idénticos, como también sales de imidazolio en las que R1 y R3 tienen diferente significado.

15 En una forma de ejecución especial, en las sales amónicas de la fórmula I

R1 y R3 representan un grupo metilo,

R1 y R3 representan un grupo etilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 representa un grupo etilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 representa un grupo n-propilo,

20 R1 representa un grupo metilo y R3 representa un grupo n-butilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 representa un grupo alilo,

R1 representa un grupo etilo y R3 representa un grupo alilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 representa un grupo bencilo,

R1 representa un grupo etilo y R3 representa un grupo bencilo.

25 R2, R4 y R5 representan, independientemente entre sí, un átomo de H o un resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono, pudiendo formar R4 y R5 también conjuntamente un anillo alifático o aromático. Además de carbono e hidrógeno, el resto orgánico puede contener también heteroátomos, como nitrógeno u oxígeno; preferentemente puede contener oxígeno, en especial en forma de grupos hidroxilo, grupos éster, grupos éter o grupos carbonilo.

30 De modo independiente entre sí, R2, R4 y R5 representan en especial un átomo de H o un resto hidrocarburo, que puede contener en todo caso, además de carbono e hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster o grupos carbonilo.

35 De modo independiente entre sí, R2, R4 y R5 representan preferentemente un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, en especial con 1 a 10 átomos de carbono, que no contiene otros heteroátomos, por ejemplo oxígeno o nitrógeno. El resto hidrocarburo puede ser alifático (estando incluidos también grupos alifáticos insaturados) o aromático, o estar constituido por grupo tanto aromáticos, como también alifáticos, pudiendo formar R4 y R5 también un hidrocarburo cíclico aromático o alifático, que puede estar substituido, en caso dado, por otros grupos hidrocarburo aromáticos o alifáticos (el número de átomos de carbono del hidrocarburo cíclico, en caso dado substituido, incluyendo los substituyentes, puede ascender en este caso, de modo preferente, como máximo a 40, en especial como máximo a 20, de modo especialmente preferente como máximo a 15, o bien como máximo a 10). Como restos hidrocarburo citense, por ejemplo, el grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo o grupo bencilo substituido por uno o varios grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alquilo, grupos alquenilo, y, en el caso de que R4 y R5 formen un anillo, un anillo aromático de 5 o 6 eslabones formado por R4 y R5, un ciclohexeno o ciclopenteno, pudiendo estar substituidos estos sistemas cíclicos en especial por uno o varios grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono. Como resto
45 hidrocarburo son preferentes restos hidrocarburo alifáticos.

- Independientemente entre sí, R2, R4 y R5 representan de modo especialmente preferente un átomo de H, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo alqueno con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo un grupo alilo. Independientemente entre sí, R2, R4 y R5 representan de modo muy especialmente preferente un átomo de H, un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo o terc-butilo, teniendo significado especial el grupo metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.
- En una forma de ejecución especial, independientemente de los otros restos R4 y R5, y de los demás restos R1 y R3, R2 representa un átomo de H. Las sales de imidazolio de la fórmula I, en las que R2 representa un átomo de H, son especialmente ventajosas en el ámbito de la presente invención, tienen una buena solubilidad en los compuestos epoxi y una alta eficacia como catalizador latente. En una forma de ejecución especial, R2 representa un átomo de H, si en el caso del anión se trata de un acetato.
- En una forma de ejecución especial
- R2, R4 y R5 representan un átomo de H,
- R2 representa un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y R4, R5 representan un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- Como casos aislados de los cationes de compuestos de la fórmula I cítense:
- 1-butil-3-metil-imidazolio (R1 = butilo, R3 = metilo)
- 1-butil-3-etil-imidazolio (R1 = butilo, R3 = etilo)
- 1,3-di-metil-imidazolio (R1 = metilo, R3 = metilo)
- 1,3-di-etil-imidazolio (R1 = etilo, R3 = etilo)
- 1-etil-3-metil-imidazolio (R1 = etilo, R3 = metilo)
- 1-etil-2,3-dimetil-imidazolio (R1 = etilo, R2 = metilo, R3 = metilo)
- Correspondientemente, cítense como compuestos de imidazol de la fórmula II:
- 1-metil-imidazol
- 1-etil-imidazol
- 1-propil-imidazol
- 1-butil-imidazol
- En la fórmula I, n representa 1, 2 o 3; el anión tiene correspondientemente una, dos o tres cargas negativas, y en la sal se presentan correspondientemente uno, dos o tres cationes imidazolio.
- Preferentemente, n representa 1 o 2, de modo especialmente preferente, n representa 1; por lo tanto, de modo especialmente preferente, el anión es monovalente.
- En la fórmula I, X representa preferentemente el anión de un hidrácido.
- Como aniones X⁻ apropiados cítense, por ejemplo, compuestos con uno o varios grupos carboxilato (abreviados como carboxilatos).
- Como tales carboxilatos cítense en especial compuestos orgánicos con 1 a 20 átomos de carbono, que contienen uno o dos, preferentemente un grupo carboxilato. En este caso se puede tratar de compuestos tanto alifáticos, como también aromáticos, debiéndose entender por compuestos aromáticos aquellos que contienen grupos aromáticos. Son especialmente preferentes compuestos alifáticos o aromáticos que, aparte de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, no contienen otros heteroátomos, o en todo caso contienen uno o dos grupos hidroxilo, grupos carbonilo o grupos éter más. Son muy especialmente preferentes compuestos alifáticos o aromáticos que, aparte de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, no contienen otros heteroátomos.

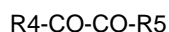
Como compuestos con dos grupos carboxilato cítense, por ejemplo, los aniones de ácido ftálico, de ácido isoftálico, de ácidos dicarboxílicos con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico.

5 Como compuestos con un grupo carboxilato cítense los aniones de ácidos carboxílicos aromáticos, alifáticos, saturados o insaturados, con 1 a 20 átomos de carbono, en especial ácidos alcanocarboxílicos, ácidos alquenocarboxílicos, ácidos alquincarboxílicos, ácidos alcadiencarboxílicos, ácidos alcatriencarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos cetocarboxílicos. Ácidos alcanocarboxílicos, ácidos alquenocarboxílicos y ácidos alcadiencarboxílicos apropiados son también conocidos como ácidos grasos.

10 Cítense en especial los aniones de ácido fórmico (formiato) o de ácido acético (acetatos). El anión acetato es un anión X muy especialmente preferente.

Otros aniones, que son significativos en especial en el método de Arduengo por selección del correspondiente ácido como compuesto de partida, son, por ejemplo, halogenuros, en especial cloruro, boratos, alquilsulfonatos, en especial sulfonato de metilo y tiocianato (rodanida).

15 La obtención de las mezclas de los correspondientes compuestos de partida (compuesto α -dicarbonílico, aldehído, una amina y el hidrácido del anión X) es conocida, y se efectúa, por ejemplo, según la WO 91/14678 (método de Arduengo) o la WO 2005/021484 (método de carbonato). En el caso del compuesto α -dicarbonílico se trata preferentemente de un compuesto de la fórmula



teniendo R4 y R5 el significado citado anteriormente.

20 De modo especialmente preferente se trata de glioxal.

En el caso del aldehído se trata en especial de un aldehído de la fórmula R2-CHO, teniendo R2 el significado citado anteriormente. Es especialmente preferente formaldehído; el formaldehído se puede emplear también en forma de compuestos que liberan formaldehído, como paraformaldehído o trioxano.

25 En el caso de las aminas se trata en especial de aminas primarias de tipo R-NH₂. El resto R corresponde a los restos R1 y R3 de las sales de imidazolio obtenidas. Si se emplea una amina primaria definida, se obtiene una sal de imidazolio, en la que los restos R1 y R3 son idénticos. Si se emplea una mezcla de aminas (por ejemplo de R'-NH₂ y R''-NH₂), de este modo se obtiene una mezcla de sales de imidazolio (mezcla de sales con R1 y R3 = R', R1 y R3 = R'' y sales con R1 = R' y R3 = R'').

30 En el caso del hidrácido se trata del hidrácido del anión X deseado, preferentemente un ácido alcanocarboxílico, de modo especialmente preferente ácido acético.

Otros componentes de las mezclas

35 Las mezclas pueden contener disolventes. En tanto estén contenidos disolventes, se trata preferentemente de agua, un disolvente miscible con agua, o sus mezclas. Como disolvente miscible con agua cítense en especial disolventes próticos, preferentemente alcoholes alifáticos o éteres con un máximo de 4 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, metiletiléter, tetrahidrofurano. Los disolventes próticos apropiados son miscibles con agua en cualquier proporción (a 1 bar, 21°C). El disolvente especialmente preferente es agua.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo con mezclas que contienen disolventes, o también con mezclas exentas de disolventes.

40 Las mezclas tienen una coloración oscura, esta coloración se puede atribuir a productos secundarios, que se producen en el procedimiento de obtención para las sales de imidazolio, o bien imidazoles (método de Arduengo o de carbonato).

Respecto a la oxidación

Según la invención, las mezclas se tratan con un agente oxidante.

45 Los agentes oxidantes apropiados son conocidos por el especialista. Los agentes oxidantes son compuestos con alta afinidad electrónica (electrofilia). Compuestos fuertemente electrófilos, y por consiguiente apropiados como agente oxidante, son, por ejemplo, oxígeno y percompuestos que contienen oxígeno, en especial peróxido de

5 hidrógeno, peróxidos metálicos o peróxidos orgánicos, como persulfato sódico o hidroperóxido de terc-butilo, perácidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo ácido peryódico, o ácidos percarboxílicos, pero también otros compuestos, como azufre, o compuestos metálicos de grados de valencia elevados (por ejemplo compuestos de hierro III, dióxido de manganeso, permanganato potásico, ácido crómico, anhídrido crómico, dióxido de plomo o tetraacetato de plomo).

En el caso del agente oxidante se trata preferentemente de oxígeno, peróxidos o perácidos, es especialmente preferente peróxido de hidrógeno.

10 El agente oxidante puede ser, por ejemplo, gaseoso o líquido. En especial entra en consideración oxígeno gaseoso, que se pone en contacto con la mezcla de reacción de modo apropiado, por ejemplo mediante presión y/o introducción por debajo de la superficie de líquido.

En especial también entran en consideración agentes oxidantes líquidos, en especial agentes oxidantes que están disueltos en disolventes apropiados, miscibles con la mezcla de reacción. Como disolvente entra en consideración en especial agua, un disolvente miscible con agua, o sus mezclas, correspondientemente a los anteriores disolventes para la mezcla.

15 Es preferente oxígeno gaseoso, y en especial peróxido de hidrógeno, preferentemente en forma de las anteriores disoluciones, especial como disolución al 10 hasta al 40 % en peso.

20 La cantidad de agente oxidante se selecciona según demanda; sobre 1 mol de sal de imidazolinio, o bien imidazol (sirviendo como base la cantidad obtenida teóricamente a partir de la carga de reacción), se pueden emplear al menos 0,01, o bien 0,1, preferentemente al menos 0,5 moles de agente oxidante; la cantidad puede ascender en suma, por ejemplo, a 0,01 a 20 moles, preferentemente 0,1 a 20 moles, o bien 0,5 a 10 moles de agente oxidante.

La oxidación se puede llevar a cabo, por ejemplo, a temperaturas de 20 a 100°C, en especial 50 a 90°C, a presión normal, hasta que se produce un aclarado de la carga.

Antes o después de la oxidación se puede efectuar una elaboración o elaboración parcial de la mezcla de reacción. En caso deseado, la oxidación subsiguiente, por ejemplo separación del disolvente, se efectúa sólo tras la oxidación.

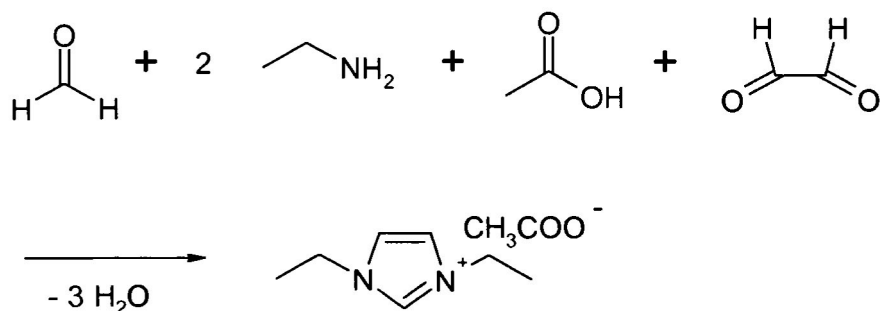
25 Las mezclas obtenidas tienen una coloración claramente menor de lo habitual hasta el momento. De manera no evidente, la oxidación modifica la estructura de los productos secundarios de modo que la coloración se reduce claramente. En la obtención según el método de carbonato ya no es necesaria una separación de imidazol (ni una purificación que acompaña a la misma) tras la primera etapa. Las mezclas obtenidas son apropiadas directamente para los siguientes empleos, por ejemplo como disolvente, en especial como disolvente para celulosa.

30 Ejemplos

1. Ejemplo

Obtención de acetato de 1,3-diethylimidazolio (acetato de EEIM)

Ecuación de reacción:



35 Velocidades de agitación: depósito de reacción: 350 rpm.

Instalación: matraz de cuatro bocas de 6 l, agitador de teflón en forma de medialuna, termómetro, refrigerante, embudo de goteo

ES 2 409 834 T3

Carga:

			Substancia
	252,1 g	8,15 moles	paraformaldehído al 97 % y disponer
	325 g	18,04 moles	agua añadir gota a gota
5	1048,7 g	16,27 moles	etilamina al 70 % en agua, añadir gota a gota
	488,9 g	8,15 moles	ácido acético, añadir gota a gota
	1181,4 g	8,15 moles	glioxal al 40 % en agua

Tiempo	Temperatura	
8:55	10°C	Disponer paraformaldehído y agua, suspensión blanca, añadir gota a gota etilamina a 20-30°C, reacción exotérmica, enfriamiento en baño de hielo
9:35	23°C	Tras adición gota a gota de la mitad de la amina se reduce la exotermia, se produce una disolución clara
9:50	23°C	Final de alimentación, reagitar 30 min a RT
10:35	25°C	Añadir gota a gota ácido acético glacial a 20-30°C, reacción exotérmica, enfriamiento en baño de hielo, se produce niebla blanca
11:10	25°C	Final de alimentación, dos fases claras, reagitar 20 min a RT
11:30	21°C	Añadir gota a gota glioxal a 20-35°C, la carga se vuelve bifásica y se tiñe de amarillo a castaño oscuro
12:00	22°C	Final de alimentación, reagitar durante la noche a RT

Elaboración

10 La mezcla de productos obtenida, de color castaño oscuro, se calentó a 70°C (pH 6,68), se añadieron gota a gota 1,5 kg de peróxido de hidrógeno al 30 % en aproximadamente 1 h a 70-80°C. Una vez concluida la alimentación se pudo verificar un aclarado (pH 6,33). Se reagitó aún 4 h a 80°C (sin desprendimiento de gas), no se produjo un aclarado adicional (naranja claro, pH 6,08).

15 La velocidad de agitación se aumentó a 480 rpm y se añadieron gota a gota aproximadamente 375 g de NaOH al 40 % para la neutralización de ácido excedente en aproximadamente 1,5 h. La temperatura se mantuvo en 65°C sin calentamiento subsiguiente, el pH aumentó a 9,5 con desprendimiento de gas muy fuerte (descomposición de peróxido de hidrógeno, H₂O₂). La temperatura aumentó a 95°C, a pH 10,3. La alimentación se detuvo y se reagitó durante la noche a temperatura ambiente (RT) (aclarado hasta amarillo).

20 La mezcla de productos (pH 11,2) se concentró por evaporación en el evaporador rotativo, se añadieron 1,5 kg de acetonitrilo, y se agitó durante la noche. La sal sódica del ácido excedente precipita y se separa. Después se concentró por evaporación la mezcla en el evaporador rotativo.

En total se obtuvieron 1444,14 gramos de producto (acetato de EEIM, 1H-NMR).

Ejemplos 2 a 12

25 Se almacenaron diversos líquidos iónicos 72 horas a 110°C en el armario secador, y a continuación se mezclaron con 0,5 gramos de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), y después se valoraron visualmente y se determinó el índice de color según Gardner (cuanto más elevado es el índice de color, más oscuro).

ES 2 409 834 T3

Sal de imidazolio	Indice de color según Gardner antes de adición de H2O2	Valoración visual tras adición	Indice de color tras adición	Contenido en H2O2
HMIM-HSO4		Más claro		0,09 % en peso
EMIM-EtOSO3		Sin modificación		
EMIM-HSO4	11,1	Más claro	10,1	0,83 % en peso
EMIM-MeSO3	11,4	Más claro	5,1	0,11 % en peso
EMIM-SCN	14,4		14,6	59 ppm
Acetato de BMIM	13,9	Más claro	8,3	0,5 % en peso
Cloruro de BMIM		Sin modificación		
BMIM-H2SO4	5,6	Más claro	4,4	0,79 % en peso
BMIM-MeSO3	8,9	Más claro	6,2	0,48 % en peso
BMIM-MeOSO3		Sin modificación		
BMIM-SCN	8,4	Turbio	15,2	50 ppm

HMIM, EMIM, BMIM designan sales de imidazolio de la anterior fórmula I con restos R1 y R3:

HMIM: R1 = H y R3 = metilo

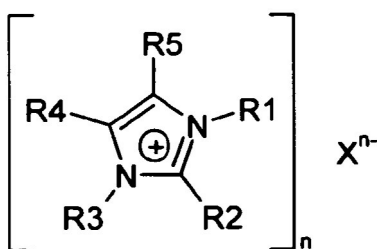
EMIM: R1 = etilo y R3 = metilo

BMIM: R1 = butilo y R3 = metilo

5

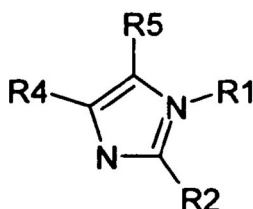
REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para el aclarado de mezclas que contienen sales de imidazolio, caracterizado porque las mezclas se tratan con un agente oxidante.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata de mezclas que resultan de la obtención de sales de imidazolio a partir de compuestos carbonílicos y aminas, y en caso dado otros compuestos.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se trata de mezclas que se obtienen mediante reacción de un compuesto α -dicarbonílico, un aldehído, al menos una amina y un ácido para dar la sal de imidazolio, y en caso dado subsiguiente intercambio del anión (procedimiento de Arduengo para la obtención de sales de imidazolio).
- 10 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trata de mezclas que se obtienen mediante reacción de un compuesto α -dicarbonílico, un aldehído, una amina y amoníaco para dar el imidazol monosustituido (1ª etapa), subsiguiente reacción con un carbonato de dialquilo para dar la sal de imidazolio 1,3 disustituida (2ª etapa), y en caso dado intercambio subsiguiente del anión (procedimiento de carbonato para la obtención de sales de imidazolio), llevándose a cabo la oxidación con la mezcla obtenida tras la primera etapa, o con la mezcla obtenida tras la segunda etapa.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las mezclas contienen sales de imidazolio 1,3-disustituidas de la fórmula I



donde

- 20 R1 y R3, independientemente entre sí en cada caso, representan un mismo resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono,
- R2, R4 y R5, independientemente entre sí, representan un átomo de H, o un resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono,
- X representa un anión, y
- 25 n representa 1, 2 o 3.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque las mezclas de la 1ª etapa contienen imidazoles monosustituidos de la fórmula II



donde

- 30 R1 representa un resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono,

R2, R4 y R5, independientemente entre sí, representan un átomo de H o un resto orgánico con 1 a 20 átomos de carbono.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque R1 en la fórmula I y II y R3 en la fórmula I, independientemente entre sí, representan un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

5 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque R2, R4 y R5, independientemente entre sí, representan un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque X representa el anión de un compuesto con al menos un grupo carboxilato.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque X representa el anión acetato.

10 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque las mezclas contienen agua, un disolvente miscible con agua, o sus mezclas como disolventes.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en el caso del agente oxidante se trata de oxígeno, peróxidos o perácidos.

15 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque en el caso del agente oxidante se trata de peróxido de hidrógeno.

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo a 20 hasta 10°C.

15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el agente oxidante se añade antes de la eliminación del disolvente.

20 16.- Mezclas obtenibles mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15.

17.- Empleo de las mezclas según la reivindicación 16 como disolventes.

18.- Empleo de las mezclas según la reivindicación 16 como disolventes para celulosa.