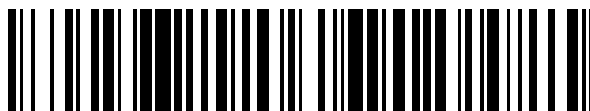


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 741**

51 Int. Cl.:

C07C 209/00 (2006.01)

C07C 211/63 (2006.01)

H01G 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2003 E 03772286 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2014 EP 1562890**

54 Título: **Proceso directo para la fabricación de composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio**

30 Prioridad:

31.10.2002 DE 10250808

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

23.04.2014

73 Titular/es:

**HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS SEELZE
GMBH (100.0%)
WUNSTORFER STRASSE 40
30926 SEELZE, DE**

72 Inventor/es:

**SIGGEL, ALFRED;
FOOKEN, MICHAEL;
LIEPELT, CHRISTIAN y
THEISSEN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 456 741 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

Proceso directo para la fabricación de composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio

5 La invención se refiere a un procedo directo para la fabricación de composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio por reacción de haluros de tetraalquilamonio con tetrafluoroboratos metálicos en un disolvente orgánico que es miscible con el agua. Adicionalmente, la invención se refiere a composiciones electrolíticas que pueden producirse de acuerdo con el nuevo proceso, así como al uso de dichas composiciones en pilas electroquímicas y dispositivos de almacenamiento de energía.

10 Composiciones electrolíticas no acuosas se utilizan en numerosas aplicaciones como, por ejemplo, pilas electroquímicas o condensadores de alta capacidad (ultra- o supercondensadores) que pueden utilizarse como dispositivo de almacenamiento de energía. Es conocido ya el modo de utilizar para dicha aplicación composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroboratos de tetraalquilamonio (US 5.086.374; Kobayashi et al. en Synthetic Metals, 18, (1987) 619-624).

15 Para la fabricación de dichas composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio, dichas sales de amonio cuaternario puras se disuelven en un disolvente con alto poder de disolución y estabilidad química y térmica alta, por ejemplo 1,2-carbonato de propileno (US 5.705.696).

20 Dicha patente da a conocer dos procesos para la fabricación de tetrafluoroboratos de tetraalquilamonio. En uno de dichos procesos se hacen reaccionar haluros de tetraalquilamonio con tetrafluoroboratos metálicos en un medio acuoso, en donde, en un segundo paso de reacción, el haluro metálico que se forma como sub-producto, se separa por medio de diálisis con membranas. Si es necesario, dicho paso de reacción tiene que repetirse varias veces hasta alcanzar la pureza requerida. Subsiguientemente, dicho tetrafluoroborato de tetraalquilamonio puede aislarse de la solución acuosa por secado, por ejemplo por secado mediante liofilización. No obstante, es posible eliminar el agua por destilación azeotrópica con un disolvente orgánico, en donde el producto puede obtenerse como residuo.

25 En el segundo proceso, el tetrafluoroborato de tetraalquilamonio, que se forma en medio acuoso a partir de haluro de tetraalquilamonio y tetrafluoroborato de metal alcalino se extrae con un disolvente orgánico que es inmisible con el agua. El haluro de metal alcalino, que se forma como subproducto, queda disuelto en la fase acuosa. Por evaporación de la fase orgánica, dicho tetrafluoroborato de amonio cuaternario puede obtenerse en forma pura. Preferiblemente se utilizan hidrocarburos clorados para el proceso de extracción, por ejemplo cloruro de metileno.

30 Sin embargo, por razones técnicas dichas reacciones de dos pasos para la fabricación de composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio son costosas y por consiguiente antieconómicas, debido a que, en un primer paso, a partir del haluro de tetraalquilamonio, se produce el tetrafluoroborato de tetraalquilamonio en forma pura y se aísla. Después de ello, en un segundo paso, se utiliza el mismo para la producción de la composición electrolítica por disolución del mismo en un disolvente adecuado. Es sabido que el uso de hidrocarburos clorados como disolventes no es inocuo por razones toxicológicas.

35 Fue el objeto de la presente descripción proporcionar un proceso para la fabricación de composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio, que puede realizarse más fácilmente y por consiguiente de modo más económico que dichos procesos que se describen como técnica anterior.

40 Este objeto pudo lograrse haciendo reaccionar haluros de tetraalquilamonio con tetrafluoroboratos metálicos en disolventes orgánicos, que son miscibles con el agua, en el que se obtienen las composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio.

Por esta razón, la materia que constituye el objeto de la invención es un proceso para la fabricación de composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio, caracterizado por que dicho proceso comprende el paso (i):

45 (i) mezclar al menos un haluro de tetraalquilamonio con al menos un tetrafluoroborato metálico en al menos un disolvente orgánico que es parcial o completamente miscible con el agua, para formar dicha composición electrolítica,

50 en donde dicho disolvente orgánico se selecciona del grupo que comprende nitrilos, dinitrilos, carbonatos de alquilo, carbonatos de alquileno, lactonas, derivados de alquilenglicoles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles, polialquilenglicoles, sulfóxidos, amidas sustituidas, aminas sustituidas, éteres cíclicos, lactamas, anhídridos, ésteres, uretanos, ureas, ésteres lactato, ésteres formados a partir de un componente alcohólico que contiene uno o más grupos nitrilo, y siloxanos.

En contraste con los procesos de dos pasos de la técnica anterior, el nuevo proceso proporciona dicha composición electrolítica que contiene tetrafluoroborato de tetraalquilamonio en un solo paso a partir de haluro de tetraalquilamonio como el material de partida. Por consiguiente, dicho proceso puede describirse como un proceso

directo. El mismo puede llevarse a cabo de una manera sencilla que es extraordinariamente ventajosa para la aplicación técnica.

5 Los haluros de amonio cuaternario que se utilizan como materias primas para el nuevo proceso son conocidos o se pueden fabricar de acuerdo con procesos conocidos. Por ejemplo, dichos haluros de amonio pueden producirse por reacción de trialkilaminas con haluros de alquilo. Es posible utilizar los fluoruros, cloruros y bromuros, así como los yoduros. Se prefiere utilizar los cloruros o bromuros.

Adicionalmente, se prefiere que en dichos haluros de tetraalkilamonio, los radicales alquilo contengan independientemente unos de otros de uno a diez átomos de carbono.

10 Ejemplos de haluros de tetraalkilamonio preferidos son cloruro de o bromuro de tetraetilamonio, cloruro o bromuro de metiltrietilamonio, o cloruro o bromuro de metiltrioctilamonio.

Se prefiere utilizar como disolventes que son parcial o completamente miscibles con el agua aquéllos que pueden retener al menos 5% en peso de agua sin separación de las fases, en donde la cantidad total de disolvente orgánico y agua es 100% en peso. Adicionalmente, los disolventes que se utilizan para el tetrafluoroborato de tetraalkilamonio de la invención deben tener un alto poder disolvente, así como estabilidad química y térmica alta.

15 Disolventes adecuados se seleccionan del grupo que comprende nitrilos, por ejemplo acetonitrilo, dinitrilos, por ejemplo dinitrilo malónico, carbonatos de alquilo, por ejemplo carbonato de dietilo, carbonato de alquileno, por ejemplo carbonato de etileno o 1,2-carbonato de propileno, así como lactonas, por ejemplo γ -butirolactona.

Disolventes particularmente preferidos son acetonitrilo, 1,2-carbonato de propileno, así como γ -butirolactona.

20 Adicionalmente, es posible utilizar derivados de alquilenglicoles, dialquilenglicoles, trialkilenglicoles, polialquilenglicoles, sulfóxidos, amidas sustituidas, aminas sustituidas, éteres cíclicos, lactamas, anhídridos, ésteres, uretanos, ureas, ésteres lactato, ésteres, en los que el componente alcohólico contiene uno o más grupos nitrilo, dicetonas, así como siloxanos, con tal que dichos derivados sean parcial o completamente miscibles con el agua.

25 Se prefiere utilizar como tetrafluoroboratos metálicos los tetrafluoroboratos de los metales alquilos, por ejemplo tetrafluoroborato de sodio o potasio, así como los tetrafluoroboratos de los metales alcalinotérreos, por ejemplo tetrafluoroborato de calcio o de magnesio.

En particular se prefiere utilizar tetrafluoroborato de sodio y potasio.

30 El nuevo proceso puede llevarse a cabo de una manera extraordinariamente sencilla. Típicamente, al menos un haluro de tetraalkilamonio y al menos un tetrafluoroborato metálico se introducen en forma sólida en dicho al menos un disolvente orgánico. Sin embargo, es posible también mezclar las materias primas en forma de suspensión, donde pequeñas cantidades pueden existir ya en forma disuelta. Es posible agitar la mixtura a fin de conseguir una mezcladura concienzuda.

Se prefiere mezclar el al menos un haluro de tetraalkilamonio y el al menos un tetrafluoroborato metálico en una ratio molar de 2:1 a 1:5.

35 Durante el proceso de mezcladura tiene lugar una reacción de intercambio iónico, en la cual se forman el tetrafluoroborato de tetraalkilamonio y el haluro metálico. Si se utilizan diferentes haluros de tetraalkilamonio y/o diferentes tetrafluoroboratos metálicos al mismo tiempo, se forman diferentes tetrafluoroboratos de tetraalkilamonio y/o haluros metálicos. Dicho tetrafluoroborato de tetraalkilamonio se disuelve en dicho disolvente orgánico, en donde precipita el haluro metálico. La reacción comienza ya a temperaturas relativamente bajas. Es posible trabajar a temperaturas más altas con objeto de mejorar la reacción, por ejemplo en el punto de ebullición de dicho disolvente orgánico.

Se prefiere utilizar una temperatura de reacción de -50°C a $+240^{\circ}\text{C}$.

Durante la reacción de intercambio iónico, la conductividad eléctrica se incrementa debido a la satisfactoria solubilidad de dicho tetrafluoroborato de tetraalkilamonio en dicho disolvente orgánico, pudiendo demostrarse la formación de dichas sales.

45 La concentración en el disolvente del tetrafluoroborato de tetraalkilamonio producido puede ajustarse a los requerimientos respectivos. En general, la concentración se selecciona de un modo que no sobrepasa el límite de saturación. Entonces dicho tetrafluoroborato se mantiene completamente disuelto.

50 Se prefiere seleccionar concentraciones de las materias primas tales que el al menos un tetrafluoroborato de tetraalkilamonio que se forma después del proceso de mezcladura se encuentra en el disolvente en una concentración de preferiblemente 0,1 a 5,0 moles/l. En particular, se prefiere una concentración de 0,5 a 2,0 moles/l.

Se prefiere separar las partes del haluro metálico formado o los haluros metálicos formados que son insolubles en dicho disolvente. Dicha separación puede conseguirse por los métodos conocidos, por ejemplo filtración o centrifugación.

5 En caso necesario, la mezcla formada puede secarse de acuerdo con los métodos conocidos. Por ejemplo, es posible utilizar para el proceso de secado liofilización, destilación azeotrópica, tamices moleculares, sulfato de sodio, sulfato de magnesio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos así como los hidruros de los mismos, o acrilatos orgánicos. El proceso de secado puede llevarse a cabo antes o después de la separación o antes y después de la separación de las partes insolubles del haluro metálico.

10 Por consiguiente, el proceso de la invención se caracteriza porque dicho proceso comprende al menos uno de los pasos (ii) y (iii):

- (ii) separación del haluro metálico,
- (iii) secado, para formar una composición electrolítica seca.

15 Debido al alto poder disolvente del disolvente orgánico utilizado, así como a las propiedades mediadoras que conciernen a la solubilidad de las sales de tetraalquilamonio, la al menos una composición electrolítica que contiene tetrafluoroborato de tetraalquilamonio, sin embargo, contiene ya partes de haluro metálico o respectivamente haluros metálicos disueltos. Se prefiere que dichas partes estén presentes en una concentración de 10 ppm a 2,0% en peso, en particular de 15 ppm a 1,0% en peso, en donde dicho intervalo de concentraciones se refiere a un residuo electrolítico que está exento de disolvente.

20 No era predecible, y por consiguiente es extraordinariamente sorprendente, que dichas partes no deterioran la aplicación de la composición electrolítica. Por tanto, es una ventaja extraordinaria del nuevo proceso de la invención que dichas partes de la mezcla no requieren ser separadas por pasos de purificación ulteriores, sino que pueden quedar disueltas en la mezcla.

25 Por esta razón, las composiciones electrolíticas que se producen de acuerdo con el nuevo proceso directo están delimitadas de aquéllas que se describen como técnica anterior por disolución del tetrafluoroborato de tetraalquilamonio puro en disolventes. Dichos tetrafluoroboratos de tetraalquilamonio tienen que estar esencialmente exentos de haluros. Típicamente, la cantidad de haluro de dichas composiciones electrolíticas producidas tiene que ser inferior a 10 ppm referida al residuo seco, dado que en caso contrario es preciso tener en cuenta la corrosión de las pilas electroquímicas o los dispositivos de almacenamiento de energía.

30 Por consiguiente, otro objeto de la invención son composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio, caracterizadas porque las mismas pueden obtenerse por un proceso que comprende el paso (i):

- (i) mezclar al menos un haluro de tetraalquilamonio con al menos un tetrafluoroborato metálico en al menos un disolvente orgánico, que es parcial o completamente miscible con el agua,

o por procesos como los definidos en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

35 Otra materia que es objeto de la invención es también el uso de las composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio per se o las composiciones electrolíticas que contienen tetrafluoroborato de tetraalquilamonio producidas de acuerdo con el proceso de la invención en pilas o condensadores electroquímicos. Se prefiere utilizar dichas composiciones en condensadores con alta capacidad (ultra- o supercondensadores) que se utilizan como dispositivos de almacenamiento de energía. En una construcción típica de un condensador de este tipo, dos colectores de energía metálicos están separados por electrodos porosos, típicamente de carbono, que están separados a su vez por una capa separadora porosa no conductora. Los poros en los electrodos y el separador están llenos con un electrólito. Se aplica luego una corriente a los electrodos a un voltaje inferior a aquél al que tendrá lugar una reacción electrolítica. Como resultado, los iones cargados, procedentes típicamente de la disociación de las sales contenidas en el electrólito, se acumulan en las superficies de los electrodos, creando una diferencia de potencial. Dicha diferencia de potencial puede producir una corriente cuando se desea (US 5.705.696).

45 En particular, composiciones electrolíticas de tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo, tetrafluoroborato de metiltrietilamonio en acetonitrilo, tetrafluoroborato de metiltrietilamonio en 1,2-carbonato de propileno, tetrafluoroborato de tetraetilamonio en 1,2-carbonato de propileno, así como tetrafluoroborato de tetraetilamonio en γ -butirolactona que se producen de acuerdo con el nuevo proceso son adecuadas para dicha aplicación. La concentración de dicho tetrafluoroborato de amonio cuaternario es preferiblemente de 0,5 a 2,0 moles/l. En particular, la concentración es de 0,75 a 1,5 moles/l.

Las composiciones electrolíticas que siguen pueden producirse también de acuerdo con el nuevo proceso partiendo de las composiciones de materias primas siguientes (haluro de tetraalquilamonio/tetrafluoroborato metálico/disolvente/temperatura de reacción/concentración del tetrafluoroborato de tetraalquilamonio en el disolvente [moles/l]):

55 bromuro de tetraetilamonio / tetrafluoroborato de potasio / acetonitrilo / 20 °C / 1;

- cloruro de metiltriethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / acetonitrilo / 20 °C / 1;
 bromuro de metiltriethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / 1,2-carbonato de propileno / 20 °C / 1;
 bromuro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / 1,2-carbonato de propileno / 20 °C / 1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / 1,2-carbonato de propileno / 20 °C / 1;
 5 cloruro de metiltriethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / 1,2-carbonato de propileno / 20 °C / 1;
 bromuro de metiltriethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / 1,2-carbonato de propileno / 20 °C / 1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / γ -butirolactona / 20 °C / 1;
 bromuro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / γ -butirolactona / 20 °C / 1;
 cloruro de metiltriethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / γ -butirolactona / 20 °C / 1;
 10 bromuro de metiltriethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / γ -butirolactona / 20 °C / 1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de sodio / acetonitrilo / 20 °C / 1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de litio / acetonitrilo / 20 °C / 1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de calcio / acetonitrilo / 20 °C / 1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de magnesio / acetonitrilo / 20 °C / 1;
 15 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / acetonitrilo / 82 °C / 1;
 cloruro de metiltriethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / 1,2-carbonato de propileno / 240 °C / 1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / γ -butirolactona / 204 °C / 1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / acetonitrilo / 20 °C / 0,1;
 cloruro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / acetonitrilo / 20 °C / 2;
 20 bromuro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / 1,2-carbonato de propileno / 20 °C / 2;
 bromuro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / γ -butirolactona / 20 °C / 2;
 bromuro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / acetonitrilo / 20 °C / 0,9;
 bromuro de tetraethylamonio / tetrafluoroborato de potasio / acetonitrilo / 20 °C / 1.4.

La invención se explica a continuación por un ejemplo.

25 Ejemplo

Producción de una composición electrolítica que contiene tetrafluoroborato de tetraethylamonio 1-molar en acetonitrilo

- 30 17,26 g de cloruro de tetraethylamonio (96%) y 12,98 g de tetrafluoroborato de potasio (97%) se pesaron en un matraz de 200 ml y se completaron con 100 ml de acetonitrilo. Después de agitar durante 15 minutos a 20°C, la solución se filtró y se estimó la conductividad con un aparato de la firma Siemens disponible comercialmente. Dicha conductividad se midió, dando 54,7 mS/cm.

Una muestra de dicha composición electrolítica se evaporó y se estimó la concentración de cloruro del residuo. Dicha concentración de cloruro era 0,71% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de una composición electrolítica que contiene tetrafluoroborato de tetraalquilamonio, caracterizado por que dicho proceso comprende el paso (i):

- 5 (i) mezclar al menos un haluro de tetraalquilamonio con al menos un tetrafluoroborato metálico en un disolvente orgánico que es parcial o completamente miscible con el agua, para formar dicha composición electrolítica,

10 en donde dicho disolvente orgánico se selecciona del grupo que comprende nitrilos, dinitrilos, carbonatos de alquilo, carbonatos de alquileo, lactonas, derivados de alquilenglicoles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles, polialquilenglicoles, sulfóxidos, amidas sustituidas, aminas sustituidas, éteres cíclicos, lactamas, anhídridos, ésteres, uretanos, ureas, ésteres lactato, ésteres formados a partir de un componente alcohólico que contiene uno o más grupos nitrilo, y siloxanos.

2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que el disolvente orgánico se selecciona del grupo que comprende nitrilos, dinitrilos, carbonatos de alquilo, carbonatos de alquileo, lactonas, sulfóxidos y siloxanos.

15 3. El proceso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que los grupos alquilo del haluro de tetraalquilamonio contienen independientemente unos de otros de 1 a 10 átomos de carbono.

4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el tetrafluoroborato metálico es un tetrafluoroborato de metal alcalino.

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el haluro de tetraalquilamonio y el tetrafluoroborato metálico se mezclan en una ratio molar de 2:1 a 1:5.

20 6. El proceso según la reivindicación 5, caracterizado por que el proceso de mezclado se lleva a cabo a una temperatura de -50°C a +240°C.

7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el disolvente orgánico se selecciona de acetonitrilo, 1,2-carbonato de propileno y γ -butirolactona.

25 8. El proceso según la reivindicación 7, en donde 1 a 4 de los grupos alquilo del tetrafluoroborato de tetraalquilamonio son grupos etilo.

9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho proceso comprende adicionalmente después del paso (i) al menos uno de los pasos de reacción (ii) y (iii):

- 30 (ii) separación del haluro metálico,
 (iii) secado, para formar una composición electrolítica seca que comprende dicho al menos un tetrafluoroborato metálico disuelto en dicho disolvente.