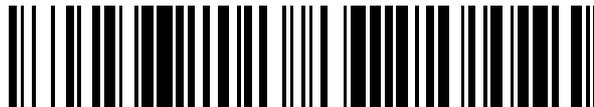


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 635**

51 Int. Cl.:

**C07C 215/40** (2006.01)

**B01J 31/04** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2005 E 10181447 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2322497**

54 Título: **Líquidos iónicos que comprenden cationes que contienen nitrógeno**

30 Prioridad:

**07.04.2004 GB 0407908**

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

**28.07.2016**

73 Titular/es:

**INNOVIA FILMS LIMITED (100.0%)  
Station Road  
Wigton Cumbria CA7 9BG, GB**

72 Inventor/es:

**WALKER, ADAM, JOHN**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 578 635 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

Líquidos iónicos que comprenden cationes que contienen nitrógeno.

La presente invención se refiere a líquidos iónicos y usos de los mismos. La invención también proporciona procesos para la fabricación de líquidos iónicos.

- 5 Los líquidos iónicos son compuestos que están compuestos por iones pero que tienen un punto de fusión por debajo de la temperatura ambiente. Pueden formarse mediante una combinación adecuada de iones desimetrizados de carga deslocalizada. El grado de orden de la sal resultante puede reducirse y el punto de fusión disminuirse a un punto donde la sal resultante es líquida a temperatura ambiente. La deslocalización de la carga en el ión también es un factor importante para determinar el punto de fusión de la sal resultante. Los líquidos iónicos poseen una cantidad de propiedades destacables, incluyendo presión de vapor despreciable y altas capacidades de solvatación, que los han
- 10 vuelto alternativas interesantes para los solventes convencionales en una variedad de aplicaciones.

Los líquidos iónicos pueden estar compuestos por aniones y cationes o alternativamente consisten en zwitteriones que portan carga positiva y negativa en la misma molécula. Más comúnmente el líquido iónico comprenderá un anión y un catión.

- 15 La técnica anterior comprende líquidos compuestos por un catión en base a nitrógeno o fósforo cuaternario, por ejemplo, en base a un núcleo seleccionado de cationes de amonio, cationes de pirrolidinio, cationes de imidazolio, cationes de triazolío, cationes de piridinio, cationes de piridazinio, cationes de pirimidinio, cationes de pirazinio y cationes de triazinio cuaternarios. Estos tipos de líquidos iónicos tienden a ser altamente viscosos, potencialmente peligrosos y absorben fuertemente luz UV y visible. Más aun, la preparación de estos líquidos iónicos implica una
- 20 cantidad de pasos químicos y cromatográficos que hacen que el proceso consuma demasiado tiempo, sea costoso e ineficiente.

Anderson et al., J. Am. Chem. Soc. 124:14247-14254 (2002) divulga líquidos iónicos compuestos por un catión en base a amonio primario o terciario para su uso en ciertas aplicaciones químicas.

Los inventores han proporcionado líquidos iónicos adicionales.

- 25 De acuerdo con la presente invención se proporciona un líquido iónico que comprende un anión y catión en donde el catión es un ión de amonio primario, secundario o terciario que contiene un átomo de nitrógeno cargado.

Tal como se utiliza en la presente un "ión de amonio primario" es un ión de amonio en el cual el nitrógeno tiene 1 átomo de carbono unido al mismo.

- 30 Tal como se utiliza en la presente un "ión de amonio secundario" es un ión de amonio en el cual el nitrógeno tiene 2 átomos de carbono unidos al mismo.

Tal como se utiliza en la presente un "ión de amonio terciario" es un ión de amonio en el cual el nitrógeno tiene 3 átomos de carbono unidos al mismo.

- 35 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se proporciona el uso, como un solvente, de un líquido iónico que comprende un anión y un catión caracterizados porque el catión es un catión que contiene nitrógeno de la fórmula (I)



en la cual R es un grupo hidrocarbilo que es alquilo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de: nitrilo, amino y grupos amino sustituidos; y en donde

- 40 R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa H o un grupo hidrocarbilo que es alquilo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de: nitrilo, amino y grupos amino sustituidos.

La expresión "líquido iónico" en la presente incluye, a modo no taxativo, compuestos que consisten en iones y líquido a temperaturas a las cuales el compuesto es estable y los líquidos iónicos pueden tener un punto de fusión por debajo de 100°C, por ejemplo, por debajo de 25°C y opcionalmente por debajo de 20°C. El punto de ebullición del líquido iónico puede ser de al menos 200°C. Puede estar por encima de 500°C o incluso por encima de 1000°C.

- 45 Los líquidos iónicos de la invención pueden consistir enteramente en iones, los cuales son líquidos a las temperaturas definidas previamente en estado seco. Dichos líquidos iónicos contendrán en general menos de 1% de agua, preferiblemente menos de 1000 ppm de agua y más preferiblemente menos de 100 ppm de agua en masa.

- 50 En un aspecto preferido de la invención, los líquidos iónicos se definen como compuestos que consisten en un catión y un anión y que tienen un contenido de agua de menos de 100 partes por millón. Más preferiblemente, los líquidos iónicos tienen un punto de fusión de 30°C o menos y una viscosidad de menos de 500 centipoises.

A los efectos de la presente invención, el grupo hidrocarbilo es alquilo.

Tal como se utiliza en la presente "alquilo" se refiere a radicales de cadena recta y ramificada, por ejemplo, de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 átomos de carbono incluyendo, a modo no taxativo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo. El término alquilo también abarca radicales de cicloalquilo incluyendo a modo no taxativo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

En una clase de compuestos R' y R" son H. Los compuestos tales como estos que tienen 1 grupo R y 3 hidrógenos son denominados en la presente iones de amonio primarios.

La invención cubre compuestos de la fórmula (I) que tienen 2 grupos R y 2 hidrógenos y los cuales son denominados en la presente iones de amonio secundarios respectivamente. La invención cubre además compuestos que tienen 3 grupos R y 1 hidrógeno y los cuales son denominados en la presente iones de amonio terciarios.

Se incluye una clase de compuestos en los que R' y R" son diferentes y tienen el mismo significado que R.

En un aspecto preferido de la invención se proporciona un líquido iónico que consiste en un anión y un catión tal como se define en el primer aspecto de la invención.

Además de demostrar alta capacidad de solvatación, los líquidos iónicos de la presente invención tienen una baja viscosidad, no son tóxicos y son incoloros. Estas características hacen a los líquidos iónicos de la presente invención útiles en una variedad de aplicaciones.

Preferiblemente, R se sustituye por un grupo amino.

Si más de un grupo sustituido (por ejemplo, seleccionado del grupo que consiste en grupos amino) está presente entonces más de un grupo sustituido puede estar presente en un único catión.

En una clase de compuestos, R es un grupo aminoalquilo que tiene 2 a 8 átomos de C, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de C, El aminoalquilo puede ser un grupo di- o tri-aminoalquilo.

En algunos compuestos, R es putrescina.

Cualquier catión incluido en la lista anterior puede combinarse con cualquier anión divulgado.

La identidad de los aniones en los líquidos iónicos de la invención no es esencial. La única restricción teórica tras la elección del anión es su peso iónico con el fin de mantener el punto de fusión del líquido iónico por debajo de la temperatura deseada.

Preferiblemente el anión se selecciona de aniones inorgánicos halogenados, nitratos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, sulfonatos y carboxilatos. Los sulfonatos y carboxilatos pueden ser alquilsulfonatos y alquilcarboxilatos, en los cuales el grupo alquilo es un resto, por ejemplo con 1 a 20 átomos de C, alquilo seleccionado y alquilo sustituido en cualquier posición por alquenoilo, alcoxi, alquenoxi, arilo, arilalquilo, ariloxi, amino, aminoalquilo, tio, tioalquilo, hidroxilo, hidroxialquilo, carbonilo, oxoalquilo, carboxilo, carboxialquilo o función haluro, incluyendo todas las sales, éteres, ésteres, derivados de fósforo o nitrógeno pentavalentes o estereoisómeros de los mismos. Por ejemplo, el anión puede seleccionarse de bis(trifluorometilsulfonil)imida, carbonato, carbonato de hidrógeno, sulfato, sulfato de hidrógeno, silicato, fosfato, fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno, metafosfato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, etilendiaminatetraacetato, cloruro, bromuro, yoduro, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluoroacetato, pentafluoropropanoato, heptafluorobutanoato, oxalato, formiato, acetato, propanoato, butanoato, hexanoato, heptanoato, octanoato, nonanoato, decanoato, benzoato, bencenodicarboxilato, bencenotricarboxilato, bencenotetracarboxilato, clorobenzoato, fluorobenzoato, pentaclorobenzoato, salicilato de pentafluorobenzoato, lactato de glicolato, pantotenato, tartrato, tartrato de hidrógeno, mandelato, crotonato, malato, piruvato, succinato, citrato, fumarato, fenilacetato. Un anión especialmente preferido es un carboxilato orgánico. Cuando se requiere el anión para incluir un protón lábil entonces los aniones de glicolato, tartrato y lactato son preferidos. Estos contienen ácido y grupos funcionales hidroxilo.

El líquido iónico de acuerdo con la invención puede contener cationes que son todos iguales o que son diferentes. De la misma manera, los líquidos iónicos pueden contener aniones que son todos iguales o que son diferentes. Por lo tanto la invención abarca líquidos iónicos que incluyen una mezcla de cationes diferentes y/o aniones diferentes.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un líquido iónico de acuerdo con la invención, comprendiendo el proceso los siguientes pasos:

i.) proporcionar una amina primaria, secundaria o terciaria orgánica; y

ii.) neutralizar el compuesto en (i) con un ácido.

El proceso de acuerdo con la invención puede comprender los siguientes pasos:

i.) proporcionar un compuesto que contiene nitrógeno de la fórmula (II)

$\text{NRR}'\text{R}''$  (II)

en la cual R, R' y R'' tienen el significado definido en la presente; y

ii.) neutralizar el compuesto en (i) con un ácido.

5 El proceso de la presente invención proporciona una ruta económica para la fabricación de líquidos iónicos ya que el proceso implica sólo un único paso y utiliza materiales de partida que en general están fácilmente disponibles.

Durante el proceso de la invención, el átomo de nitrógeno de la amina primaria, secundaria o terciaria es protonado para proporcionar un ión de amonio protonado.

Preferiblemente, el ácido incluye un anión tal como se define en la presente.

10 Preferiblemente el anión ácido comprende un anión inorgánico halogenado, nitrato, sulfato, carbonato, sulfonato o carboxilato.

La invención también abarca compuestos de la fórmula (II) y su uso en la preparación de uno o más líquidos iónicos.

15 La invención proporciona, además, el uso de un catión tal como se define en los líquidos iónicos de la presente invención en un solvente para reacciones catalizadas por enzimas. Se proporciona, además, el uso de un líquido iónico de acuerdo con la presente invención como un solvente para reacciones catalizadas por enzimas.

20 El uso de líquidos iónicos en ciertas reacciones biológicas y/o químicas tiene varias ventajas en soluciones acuosas tradicionales. Los líquidos iónicos tienen una capacidad de disolver un amplio rango de materiales inorgánicos, orgánicos, poliméricos y biológicos, a menudo a una concentración muy alta. Estos tienen un amplio rango líquido, permitiendo que los procesos de alta y baja temperatura sean llevados a cabo en el mismo solvente. No provocan fenómenos de solvólisis y la mayoría estabilizan los intermediarios reactivos de vida corta. No hay efectos de pH en los solventes y hay prácticamente presión de vapor cero sobre la mayoría del rango líquido. Los líquidos iónicos también exhiben excelente conductividad eléctrica y térmica, a la vez que no son inflamables, son reciclables y en general de baja toxicidad.

25 La invención proporciona, además, el uso de un líquido iónico o de un catión tal como se define en un líquido iónico, de acuerdo con la presente invención en un solvente para la síntesis orgánica, matrices en espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI), extracción de solventes (por ejemplo, para retirar los componentes deseados de un líquido o sólido inmiscible) o cromatografía gaseosa, catálisis, licuefacción, reprocesamiento de combustible nuclear, celdas de combustible, aplicaciones electroquímicas, pervaporación, administración de fármacos, lubricación, fluidos hidráulicos, adhesivos, sensores, biocidas y medios cromatográficos.

30 Se proporciona, además, un método para llevar a cabo una reacción catalizada por enzimas que comprende

i.) proporcionar un medio de reacción líquido que comprende un líquido iónico de acuerdo con la presente invención;

ii.) proporcionar en el medio de reacción líquido una enzima y un sustrato para la enzima; y

iii.) permitir que ocurra la reacción del sustrato.

35 Se proporciona, además, un método para la síntesis de uno o más compuestos orgánicos, comprendiendo el método llevar a cabo una reacción de síntesis orgánica en un líquido iónico de acuerdo con la presente invención.

En toda la descripción y reivindicaciones de la presente memoria descriptiva, las palabras "comprenden" y "contienen" y variaciones de las palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprende", significan "que incluye a modo no taxativo" y no pretenden excluir (y no excluyen) otros restos, aditivos, componentes, números enteros o pasos.

40 En toda la descripción y reivindicaciones de la presente memoria descriptiva, el singular abarca el plural a menos que el contexto requiera lo contrario. En particular, cuando se utiliza el artículo indefinido, la memoria descriptiva debe comprenderse como que contempla la pluralidad, así como la singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

45 Rasgos, números enteros, características, compuestos, restos químicos o grupos descritos en conjunto con un aspecto, realización o ejemplo particular de la invención deben comprenderse aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en la presente a menos que sea incompatible con los mismos.

La invención se describirá mediante los siguientes ejemplos no taxativos:

#### **Materiales y métodos**

Preparación de líquidos iónicos en base a amonio que tienen uno o más protones amoniacales

5 Los equivalentes estequiométricos necesarios de la amina base y el ácido complementario se disolvieron independientemente en agua, metanol o etanol para proporcionar soluciones de concentraciones iguales. Volúmenes iguales de estas dos soluciones se mezclaron juntos en un matraz, con agitación y enfriamiento, a una tasa suficientemente lenta para evitar que la temperatura de reacción excediera los 60°C. Cuando se completó la neutralización, el solvente en exceso se retiró al vacío, a temperaturas que no excedían los 60°C. El producto entonces se liofilizó, se analizó y se almacenó en condiciones de desecado.

## REIVINDICACIONES

1. El uso, como un solvente, de un líquido iónico que comprende un anión y un catión caracterizado porque el catión es un catión que contiene nitrógeno de la fórmula (I)

$N^+HRR'R''$  (I)

5 en la cual R es un grupo hidrocarbilo que es alquilo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de: nitrilo, amino y grupos amino sustituidos; y en donde

R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa H o un grupo hidrocarbilo que es alquilo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de: nitrilo, amino y grupos amino sustituidos.

10 2. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde uno o más grupos amino sustituidos se seleccionan de mono- o di-alquilamino o alquilamido.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2 en donde uno o más grupos dialquilamino son un grupo dimetilamino.

4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde uno o ambos R' y R'' son un grupo hidrocarbilo insustituido.

15 5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde el anión se selecciona del grupo que consiste en aniones inorgánicos halogenados, nitratos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, sulfonatos, alquilsulfonatos (opcionalmente en donde el sustituyente de alquilo se sustituye en cualquier posición por alquenilo, alcoxi, alquenoxi, arilo, arilalquilo, ariloxi, amino, aminoalquilo, tio, tioalquilo, hidroxilo, hidroxialquilo, carbonilo, oxoalquilo, carboxilo, carboxialquilo o haluro), carboxilatos, alquilcarboxilatos (opcionalmente en donde el sustituyente de alquilo se sustituye en cualquier posición por alquenilo, alcoxi, alquenoxi, arilo, arilalquilo, ariloxi, amino, aminoalquilo, tio, 20 tioalquilo, hidroxilo, hidroxialquilo, carbonilo, oxoalquilo, carboxilo, carboxialquilo o haluro); y/o se selecciona de bis(trifluorometilsulfonyl)imida, carbonato, carbonato de hidrógeno, sulfato, sulfato de hidrógeno, silicato, fosfato, fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno, metafosfato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, etilendiaminatetraacetato, cloruro, bromuro, yoduro, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluoroacetato, pentafluoropropanoato, heptafluorobutanoato, oxalato, formiato, acetato, propanoato, butanoato, pentanoato, 25 hexanoato, heptanoato, octanoato, nonanoato, decanoato, benzoato, bencenodicarboxilato, bencenotricarboxilato, bencenotetracarboxilato, clorobenzoato, fluorobenzoato, pentaclorobenzoato, salicilato de pentafluorobenzoato, lactato de glicolato, pantotenato, tartrato, tartrato de hidrógeno, mandelato, crotonato, malato, piruvato, succinato, citrato, fumarato y fenilacetato; y/o es un carboxilato orgánico.

30 6. Un proceso para la preparación de un líquido iónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo el proceso los siguientes pasos:

i. proporcionar una amina primaria, secundaria o terciaria orgánica; y

ii. neutralizar el compuesto en (i) con un ácido.

7. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 6 que comprende los siguientes pasos:

i. proporcionar un compuesto que contiene nitrógeno de la fórmula (II)

35  $NRR'R''$  (II)

en la cual R es un grupo hidrocarbilo que es alquilo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de:

nitrilo, amino y grupos amino sustituidos; y en donde

R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa H o un grupo hidrocarbilo que es alquilo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de: nitrilo, amino y grupos amino sustituidos; y

40 ii. neutralizar el compuesto en (i) con un ácido.

8. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 6 o 7 en donde el ácido incluye un anión que comprende un anión inorgánico halogenado, nitrato, sulfato, carbonato, sulfonato o carboxilato.

9. El uso de un líquido iónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5:

como un solvente para reacciones catalizadas por enzimas, un solvente para la síntesis orgánica;

45 como una matriz en espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI);

como un solvente para extracción;

en catálisis o licuefacción;

como un medio de reprocesamiento de combustible nuclear;

en una celda de combustible o aplicaciones electroquímicas;

en pervaporación, administración de fármacos, lubricación, hidráulica, adhesivos, sensores, biocidas o;

5 en medios cromatográficos.