

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 756**

51 Int. Cl.:

**C07D 401/04** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2013 PCT/FR2013/050939**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2013 E 13723888 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2855445**

54 Título: **Sal de aniones bicíclicos aromáticos para baterías de ion de litio**

30 Prioridad:

**04.06.2012 FR 1255154**

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

**20.01.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, GRÉGORY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 597 756 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**

Sal de aniones bicíclicos aromáticos para baterías de ion de litio

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a compuestos de imidazol bicíclicos y a sus sales, a sus procedimientos de fabricación así como a sus usos, especialmente como componente de electrolito para baterías.

**Antecedentes de la técnica**

10 Una batería de ion de litio o ion de sodio comprende al menos un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador y un electrolito. El electrolito está constituido por una sal de litio o de sodio disuelta en un disolvente que es generalmente una mezcla de carbonatos orgánicos, con el fin de tener un buen compromiso entre viscosidad y constante dieléctrica.

Entre las sales más usadas figura el hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), que posee muchas de las numerosas cualidades requeridas pero presenta la desventaja de degradarse en forma de gas de ácido fluorhídrico. Esto plantea problemas de seguridad, especialmente en el contexto del uso próximo de las baterías de ion de litio para vehículos particulares.

15 Son prerequisites para tener una sal de electrolito una buena disociación química entre el catión y el anión, lo que implica una carga negativa sobre el anión deslocalizada o disminuida por efectos atractores.

Se han desarrollado por tanto sales basadas en el efecto atractor tales como LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonyl)imiduro de litio) y LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imiduro de litio).

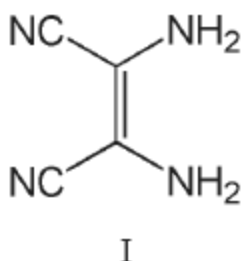
20 Se han desarrollado igualmente otras sales basadas esta vez en la deslocalización de la carga, tales como LiTDI (1-trifluorometil-4,5-dicarbonitriloimidazolato de litio), así como las que se enseñan en el documento WO 2010/023413. Pero estas últimas presentan conductividades iónicas menores que las citadas anteriormente.

La solicitante ha descubierto que la presencia de un segundo ciclo aromático permitía aumentar la deslocalización de la carga negativa y aumentar así esta conductividad iónica.

**Resumen de la invención**

25 A continuación, se designa como

- DAMN: diaminomaleonitrilo y se representa por la fórmula (I)



- Los compuestos (II) se representan por las fórmulas generales desarrolladas a continuación. Se designan como (IIa) cuando el ciclo aromático es de 6 átomos y como (IIb) para un ciclo aromático de 5 átomos.

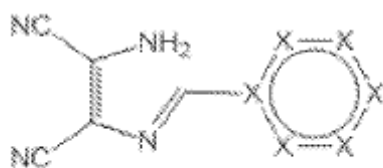


IIa

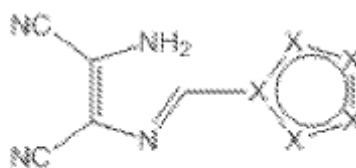


IIb

30 - Los compuestos (III) se representan por las fórmulas generales desarrolladas a continuación. Se designan como (IIIa) cuando el ciclo aromático es de 6 átomos y como (IIIb) para un ciclo aromático de 5 átomos.

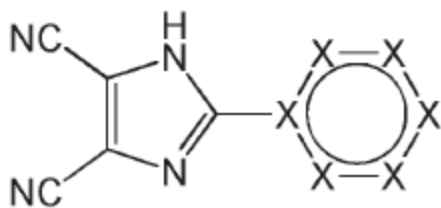


IIIa

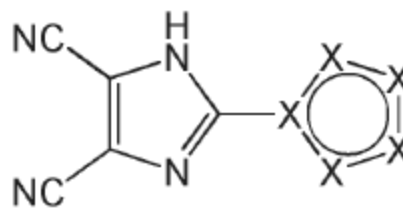


IIIb

- Los compuestos de imidazol bicíclicos (IV) se representan por las fórmulas generales desarrolladas a continuación. Se designan como (IVa) cuando el ciclo aromático es de 6 átomos y como (IVb) para un ciclo aromático de 5 átomos

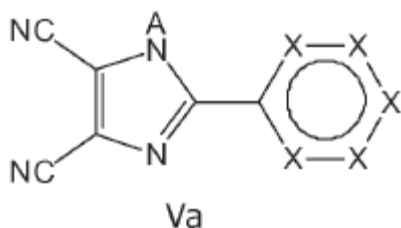


IVa

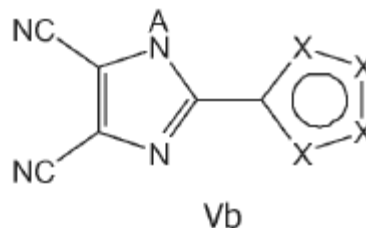


IVb

- Las sales de los compuestos de imidazol bicíclicos (V) se representan por las fórmulas generales desarrolladas a continuación. Se designan como (Va) cuando el ciclo aromático es de 6 átomos y como (Vb) para un ciclo aromático de 5 átomos.



Va



Vb

- En las fórmulas generales anteriores, A representa un catión monovalente, X representa independientemente un átomo de carbono, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno

Cuando X representa un átomo de carbono, fósforo o nitrógeno, los sustituyentes pueden ser independientemente agrupamientos electroattractores o electrodonantes definidos por un parámetro de Hammett (el parámetro de Hammett es una constante tabulada que se determina para una serie de grupos sustituyentes midiendo la constante de disociación de los ácidos benzoicos correspondientes) comprendido entre -0,7 y 1,0. Preferiblemente, los sustituyentes se eligen entre un agrupamiento ciano (CN), un agrupamiento  $R_1$ , un agrupamiento éter de tipo  $OR_1$ , un agrupamiento amino de tipo  $N(R_1)_2$ , un agrupamiento éster de tipo  $CO_2R_1$ , un agrupamiento sulfonilo de tipo  $SO_2R_1$  o un agrupamiento fosfonilo de tipo  $PO_2R_1$ , en que  $R_1$  tiene como fórmula  $C_nH_mX'_p$ , con n comprendido entre 0 y 6, m comprendido entre 0 y 13, X' es un halógeno (F, Cl, Br y I) y p comprendido entre 1 y 13.

- La invención se refiere en primer lugar a compuestos de imidazol bicíclicos (IV) y sus sales (V).

La invención se refiere en segundo lugar a procedimientos de fabricación de los compuestos de imidazol bicíclicos (IV) y sus sales (V).

La invención se refiere en tercer lugar al uso de compuestos de fórmula (V).

#### Descripción detallada de la invención

- La invención se describe ahora con más detalle y de forma no limitante en la descripción siguiente.

Las sales de los compuestos de imidazol bicíclicos (V) según la presente invención se representan por la fórmula general siguiente, en la que A representa un catión monovalente A, por ejemplo un metal alcalino.

El metal alcalino preferido se elige entre litio y sodio.

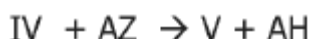
Cuando X en la fórmula general representa un átomo de carbono, fósforo o azufre, las sales (V) pueden estar

sustituídas. Los sustituyentes preferidos son agrupamientos electroattractores o electrodonantes, en particular aquellos que tienen un parámetro de Hammett comprendido entre -0,7 y 1.

- 5 Los agrupamientos electroattractores y electrodonantes particularmente preferidos se eligen entre un agrupamiento ciano (CN), un agrupamiento  $R_1$ , un agrupamiento éter de tipo  $OR_1$ , un agrupamiento amino de tipo  $N(R_1)_2$ , un agrupamiento éster de tipo  $CO_2R_1$ , un agrupamiento sulfonilo de tipo  $SO_2R_1$  o un agrupamiento fosfonilo de tipo  $PO_2R_1$ , en que  $R_1$  tiene como fórmula  $C_nH_mX'_p$ , con n comprendido entre 0 y 6, m comprendido entre 0 y 13,  $X'$  es un halógeno (F, Cl, Br y I) y p comprendido entre 1 y 13.

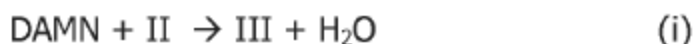
Preparación de las sales de compuestos de imidazol bicíclicos (imidazolatos bicíclicos) y de compuestos de imidazol bicíclicos

- 10 Los imidazolatos bicíclicos (V) pueden prepararse a partir de compuestos de imidazol (IV) haciendo reaccionar estos con una base AZ, teniendo A el mismo significado que anteriormente y representando Z un anión hidruro, hidróxido o carbonato. Preferiblemente, AZ se elige entre hidruro de litio, carbonato de litio, hidróxido de litio, hidruro de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio y combinaciones de los mismos.



- 15 Los compuestos (IV) pueden prepararse a partir de la condensación de un aldehído aromático de fórmula general (II) y DAMN (I).

- 20 El procedimiento de preparación de los compuestos de imidazol bicíclicos (IV) comprende (i) una etapa de reacción de DAMN de fórmula (I) con un aldehído aromático de fórmula general (II) a una temperatura comprendida entre 0 y 80 °C, preferiblemente de 10 a 50 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C, en presencia eventualmente de un disolvente, dando un compuesto de fórmula (III), seguido de (ii) una etapa de deshidrogenación del compuesto de fórmula (III).



- 25 La etapa (i) se pone en práctica preferiblemente en presencia de un disolvente. Puede usarse como disolvente cualquier compuesto que permita solubilizar el(los) reactivo(s). A modo indicativo, se pueden citar dioxano, acetonitrilo o etanol.

Quando la etapa (i) se pone en práctica en presencia de un disolvente, la concentración de DAMN en el medio de reacción es preferiblemente de 0,001 a 2 mol/l, más preferiblemente de 0,1 mol/l a 1 mol/l. La relación molar del compuesto (I) al compuesto (II) es preferiblemente de 0,25 a 1,5, más preferiblemente de 0,5 a 1,25

- 30 La duración de la etapa (i) es preferiblemente de 1 a 12 horas, más particularmente de 1 a 5 horas, por ejemplo de aproximadamente 2 horas.

Preferiblemente, la etapa (i) se pone en práctica en presencia de un catalizador ácido, eventualmente por adición de ácido sulfúrico o de un ácido carboxílico tal como ácido trifluoroacético, ácido acético o ácido benzoico al medio de reacción.

- 35 Según un modo de realización de la invención, la temperatura de la reacción puede ser constante a lo largo de la primera etapa.

Según otro modo de realización de la invención, la temperatura es creciente a lo largo de la etapa (i).

La etapa (ii) puede realizarse en presencia de un compuesto susceptible de reaccionar con hidrógeno, como oxígeno, agua oxigenada y peróxidos, N-clorosuccinimida, N-bromosuccinimida, cloruro de hidroxilo, fluoruro de hidroxilo o compuestos de esqueleto de tipo quinona.

- 40 Al término de esta reacción, el compuesto de imidazol bicíclico de fórmula (IV) preferiblemente se aísla y purifica.

- 45 Así, el medio de reacción puede evaporarse y cristalizarse el imidazol (III) en el agua para recuperar a continuación por filtración. El sólido obtenido puede disolverse en una solución acuosa basada en AZ, preferiblemente con litio o sodio a una concentración que va de  $10^{-5}$  mol/l a la concentración de saturación. Una vez se forma la sal del compuesto de fórmula (IV), la solución puede experimentar varios tratamientos con carbón activo. La solución puede evaporarse a continuación dando la sal de fórmula (IV).

#### Preparación de un electrolito

Los compuestos de fórmula (V) pueden usarse para la preparación de un electrolito disolviéndolos en un disolvente

apropiado.

El disolvente puede estar constituido por al menos un compuesto elegido entre carbonatos, glimas, nitrilos y sulfonas.

5 Como carbonato, se pueden citar especialmente carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno y carbonato de glicerol.

Como glimas, se pueden citar especialmente etilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, trietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldibutiléter, tetraetilenglicoldimetiléter y dietilenglicol-*terc*-butilmetiléter.

10 Como nitrilos, se pueden citar especialmente acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, metoxipropionitrilo, isobutironitrilo y los compuestos fluorados derivados de los compuestos precedentes.

Como sulfonas, se pueden citar especialmente dimetilsulfona, sulfolano, etilmetilsulfona, propilmetilsulfona, isopropilmetilsulfona, isopropiletilsulfona, *terc*-butiletilsulfona, *terc*-butilmetilsulfona y *terc*-butilpropilsulfona.

El disolvente está constituido preferiblemente por una mezcla de compuestos, ventajosamente de 2 a 5, elegidos entre los carbonatos y/o glimas y/o sulfonas citados anteriormente.

15 Las proporciones en peso de cada uno de los compuestos que constituyen el disolvente están preferiblemente comprendidas entre 1 y 10 con relación al constituyente en menor cantidad, más preferiblemente entre 1 y 8.

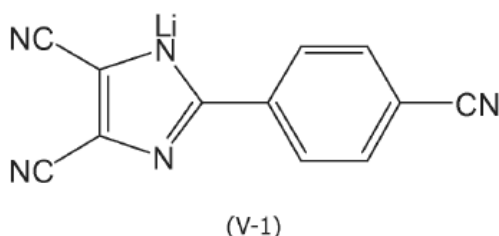
20 La concentración del compuesto de fórmula (V) en el electrolito es preferiblemente de 0,1 mol/l a 5 mol/l, más preferiblemente de 0,2 mol/l a 2,5 mol/l. Preferiblemente, el electrolito está constituido por una mezcla de al menos dos sales de litio elegidas entre sal imidazolato (IV),  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ ,  $\text{LiTFSI}$  (bis(trifluorometanosulfonyl)imiduro de litio),  $\text{LiFSI}$  (bis(fluorosulfonyl)imiduro de litio),  $\text{LiTDI}$  (1-trifluorometil-4,5-dicarbonitriloimidazolato de litio) y  $\text{LiPDI}$  (1-pentafluoroetil-4,5-dicarbonitriloimidazolato de litio). La cantidad de cada sal de litio presente en la mezcla puede variar en grandes límites y representa en general entre 0,1 y 99,9 % en peso con relación al peso total de las sales presentes en la mezcla, y preferiblemente entre 1 y 99 % en peso.

#### EJEMPLO

25 El ejemplo siguiente ilustra la invención sin limitarla.

Se añaden varias gotas de ácido sulfúrico a 50 ml de acetonitrilo que contiene 1,19 g de DAMN previamente disuelto y 1,47 g de p-CN-benzaldehído. Aparece entonces un precipitado amarillo. Se deja la reacción con agitación durante 3 horas. Se filtra la solución y se aclara el sólido con acetonitrilo más éter. Se seca el sólido a continuación a vacío a 110 °C.

30 En un matraz de 50 ml, se añaden 0,94 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  más 0,90 g de N-clorosuccinimida a 1,0 g del sólido obtenido anteriormente disuelto en 25 ml de dimetilformamida. Se agita la solución a temperatura ambiente durante una noche. Se añaden 150 ml de agua al final de la reacción. Se acidifica la solución hasta pH = 1 con ácido sulfúrico. Se extrae entonces la fase acuosa 2 veces con 100 ml de acetato de etilo. Se secan las fases orgánicas y después se evaporan. El análisis de RMN del residuo muestra la presencia del producto deseado. Se retoma el residuo en agua en presencia de exceso de carbonato de litio. Se agita la solución a temperatura ambiente durante 3 horas. Se filtra la solución y después se extrae 2 veces con 250 ml de éter. Se trata a continuación la fase acuosa con carbón activo durante 2 horas a 50 °C. Se filtra la solución y después de evapora. Se retoma el residuo a continuación con acetonitrilo, se elimina por filtración la parte insoluble correspondiente al carbonato de litio, se evapora entonces el filtrado y da un sólido amarillo que es la sal de litio de fórmula siguiente:

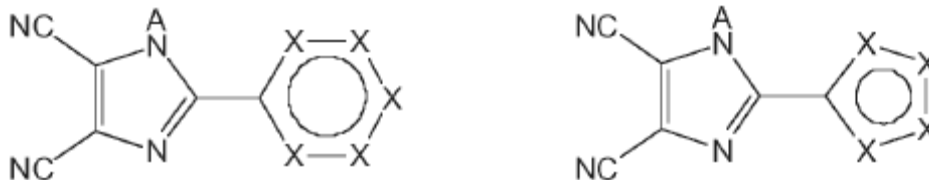


40 Se disuelve a continuación la sal (V-1) a diferentes concentraciones en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo con una relación másica de 1. Se mide a continuación la conductividad iónica de las diferentes concentraciones por espectroscopia de impedancia (Figura 1). Se determina a continuación la estabilidad electroquímica de la sal (V-1) con relación a  $\text{Li}^+/\text{Li}$  por voltametría cíclica de una solución de la sal (V-1) a 1 mol/l en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo con una relación másica de 1 (Figura 2).

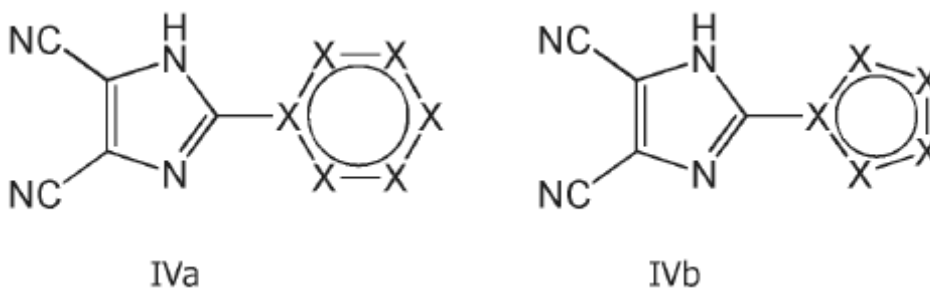
45

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de sales de compuestos de imidazol bicíclicos (V) representados por las fórmulas generales desarrolladas a continuación



5 en las que A representa un catión monovalente, X representa independientemente un átomo de carbono, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno, caracterizado porque se hacen reaccionar los compuestos de imidazol de fórmula (IV) representados por las fórmulas generales desarrolladas a continuación:



10 con una base AZ, teniendo A el mismo significado que anteriormente y representando Z un anión hidruro, hidróxido o carbonato.

2. Procedimiento de preparación de sales según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión monovalente A es un metal alcalino, preferiblemente elegido entre litio o sodio.

15 3. Procedimiento de preparación de sales según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque X representa un átomo de carbono, fósforo o nitrógeno.

4. Procedimiento de preparación de sales según la reivindicación 3, caracterizado porque dichas sales sustituidas con un agrupamiento electroattractor o electrodonante elegido entre un agrupamiento ciano (CN), un agrupamiento R<sub>1</sub>, un agrupamiento éter de tipo OR<sub>1</sub>, un agrupamiento amino de tipo N(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, un agrupamiento éster de tipo CO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, un agrupamiento sulfonilo de tipo SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> o un agrupamiento fosfonilo de tipo PO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, en que R<sub>1</sub> tiene como fórmula C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>X'<sub>p</sub>, con n comprendido entre 0 y 6, m comprendido entre 0 y 13, X' es un halógeno (F, Cl, Br y I) y p comprendido entre 1 y 13.

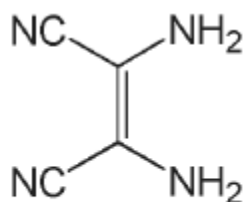
5. Procedimiento de preparación de sales según la reivindicación 4, caracterizado porque el agrupamiento electroattractor o electrodonante se elige entre hidrógeno, flúor, el agrupamiento ciano (CN), el grupo trifluorometilo (CF<sub>3</sub>), el grupo trifluorometoxilo (OCF<sub>3</sub>) o el grupo metoxilo (OCH<sub>3</sub>).

25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la base AZ se elige entre hidruro de litio, carbonato de litio, hidróxido de litio, hidruro de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio y combinaciones de los mismos.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los compuestos de imidazol (IV) se obtienen mediante condensación de un aldehído aromático de fórmula general (II) representado por las fórmulas generales desarrolladas a continuación:

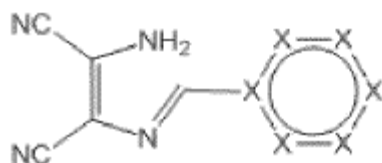


con el diaminomaleonitrilo DAMN (I) representado por la fórmula:

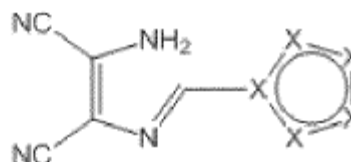


I

seguido de deshidrogenación del compuesto intermedio así obtenido de fórmula general (III) representada por las fórmulas generales desarrolladas a continuación:



IIIa



IIIb

5

8. Procedimiento según la reivindicación 7 que comprende (i) una etapa de reacción de DAMN de fórmula (I) con dicho aldehído aromático de fórmula general (II) a una temperatura comprendida entre 0 y 80 °C, preferiblemente de 10 a 50 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C, en presencia eventualmente de un disolvente, dando el compuesto de fórmula (III), seguido de (ii) un etapa de deshidrogenación de dicho compuesto de fórmula (III).

10

9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque la etapa (i) se pone en práctica en presencia de un disolvente.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente se elige entre dioxano, acetonitrilo o etanol.

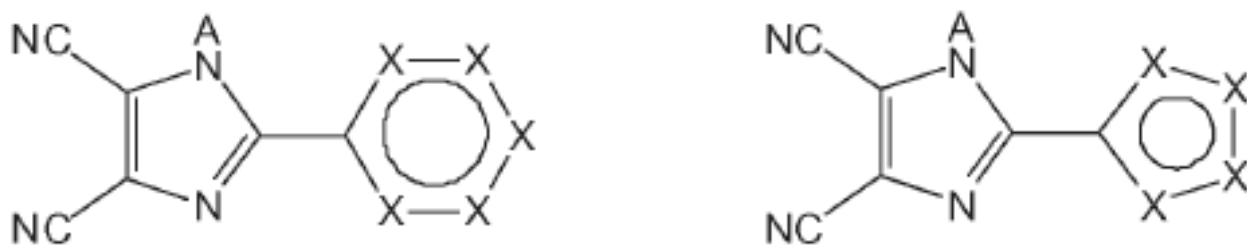
15

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque la etapa (i) se pone en práctica en presencia de un catalizador ácido.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el catalizador ácido se elige entre ácido sulfúrico, ácido trifluoroacético, ácido acético o ácido benzoico.

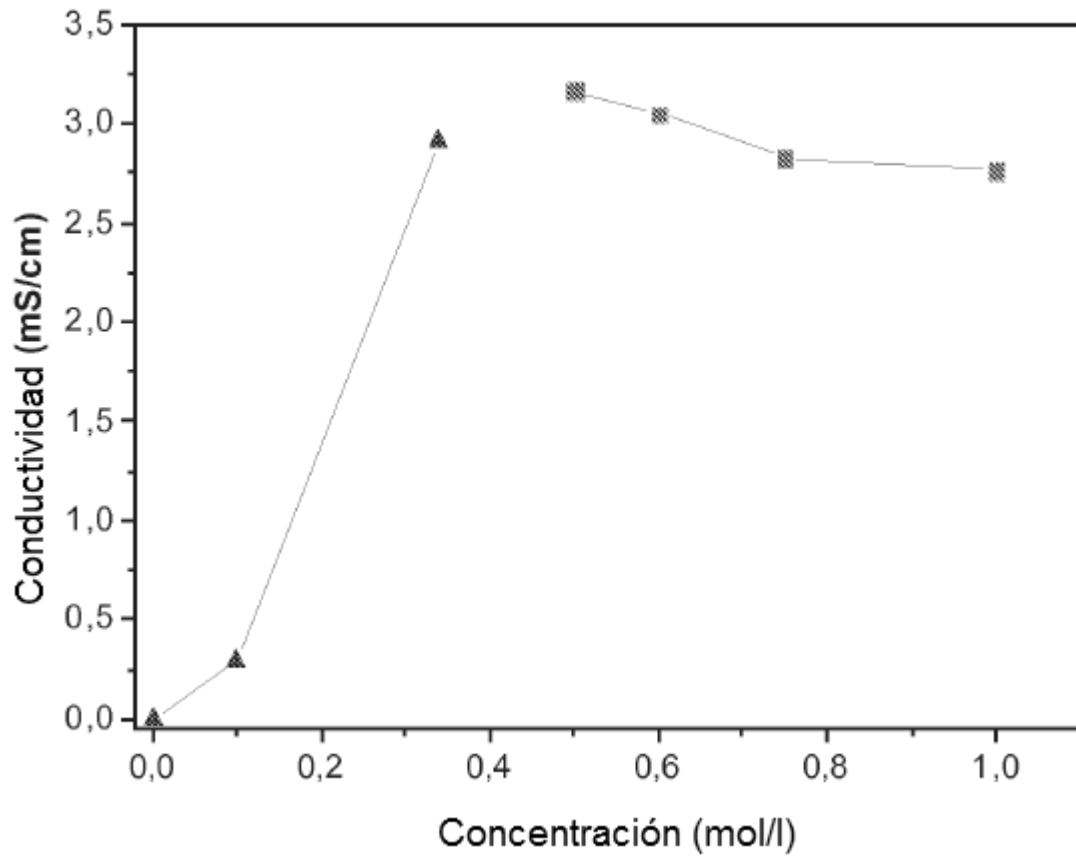
20

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado porque la etapa de deshidrogenación (ii) se pone en práctica en presencia de un oxidante tal como oxígeno, agua oxigenada, peróxidos, N-clorosuccinimida, N-bromosuccinimida, cloruro de hidroxilo, fluoruro de hidroxilo y compuestos de esqueleto de tipo quinona.



**Figura 1**





**Figura 2**