

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 123**

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: **25.04.2013 PCT/FR2013/050926**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182767**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2013 E 13723875 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2855444**

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

30 Prioridad:

04.06.2012 FR 1255152

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

25.01.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex, FR**

72 Inventor/es:

SCHMIDT, GRÉGORY

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 598 123 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 iones de litio

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a los compuestos bicíclicos de imidazol, y sus sales, sus procedimientos de fabricación así como sus usos, principalmente como componentes del electrolito para baterías.

Antecedentes de la invención

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

Entre las sales más utilizadas figura el hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), 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, principalmente en el contexto de la utilización próxima de las baterías de iones de litio para los vehículos particulares.

- 15 Los prerequisites para tener una sal del electrolito son una buena disociación química entre el catión y el anión lo que implica una carga negativa sobre el anión deslocalizado o disminuido por efectos atractores.

Por lo tanto, se han desarrollado sales basadas en el efecto atractor tales como el LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio) y el LiFSI (bis(fluorosulfonil)imiduro de litio).

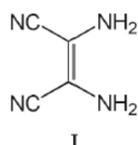
- 20 Se han desarrollado también otras sales, esta vez basadas en la deslocalización de la carga tales como el LiTDI (1-trifluorometil-4,5-dicarbonitrilo-imidazolato de litio), tal como se muestra en el documento WO 2010/023413. Pero, estas últimas presentan conductividades iónicas menores que las anteriormente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

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

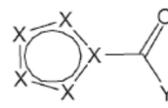
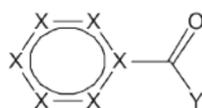
Resumen de la invención

- 25 En lo que sigue, se designa por

- DAMN: diaminomaleonitrilo y está representado por la fórmula (I)

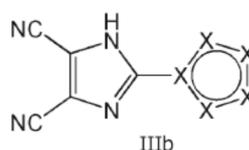
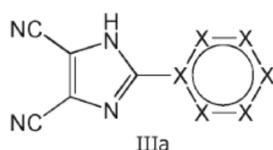


- Los compuestos (II) están representados por las fórmulas generales desarrolladas a continuación. Están designados por (IIa) cuando el ciclo aromático es de 6 átomos y por (IIb) para un ciclo aromático de 5 átomos.

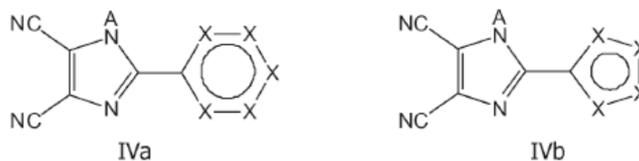


30

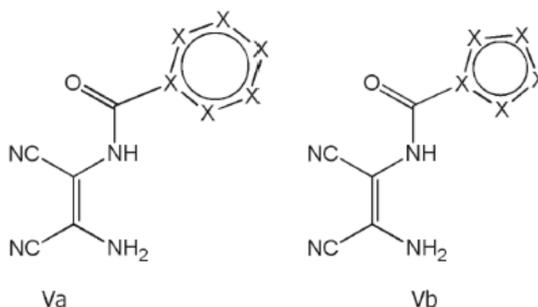
- Los compuestos bicíclicos de imidazol (III) están representados por las fórmulas generales desarrolladas a continuación. Están designados por (IIIa) cuando el ciclo aromático es de 6 átomos y con (IIIb) para un ciclo aromático de 5 átomos.



- Las sales de los compuestos bicíclicos de imidazol (IV) están representados por las fórmulas generales desarrolladas a continuación. Están designadas por (IVa) cuando el ciclo aromático es de 6 átomos y por (IVb) para un ciclo aromático de 5 átomos.



5 - Los compuestos (V) están representados por las fórmulas generales desarrolladas a continuación. Están designados por (Va) cuando el ciclo aromático es de 6 átomos y por (Vb) para un ciclo aromático de 5 átomos.



10 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 e Y representa un átomo de cloro, un grupo OCOR_f en el que R_f representa el mismo ciclo aromático que en los compuestos IIa y IIb o un grupo OR', en el que R' representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono eventualmente sustituido con uno o varios átomos de flúor.

15 Cuando X representa un átomo de carbono o fósforo o nitrógeno, los sustituyentes pueden ser independientemente grupos electro-atractores o electro-dadores definidos por un parámetro de Hammett (el parámetro de Hammett es una constante tabulada que está determinada para una serie de grupos sustituyentes midiendo la constante de disociación de los ácidos benzoicos correspondientes) comprendido entre -0,7 y 1,0. Preferentemente, los sustituyentes se eligen entre un grupo ciano (CN), un grupo R₁, un grupo éter de tipo OR₁, un grupo amino de tipo N(R₁)₂, un grupo éster de tipo CO₂R₁, un grupo sulfonilo tipo SO₂R₁, o un grupo fosfonilo tipo PO₂R₁, donde R₁ 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 e I) y p comprendido entre 1 y 13.

20 Cuando Y representa un átomo de cloro, un grupo OCOR_f u OR', el compuesto (II) es respectivamente un cloruro de acilo, un anhídrido simétrico o un éster.

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

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

La invención se refiere en tercer lugar a la utilización de los compuestos de fórmula (IV).

Descripción detallada de la invención

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

30 Las sales de los compuestos bicíclicos de imidazol (IV), según la presente invención están representadas por la fórmula general anterior en la que A representa un catión monovalente A, por ejemplo un metal alcalino.

El metal alcalino preferido se elige entre el litio y el sodio.

Cuando X en la fórmula general representa un átomo de carbono, de fósforo o de nitrógeno, las sales (IV) pueden estar sustituidas. Los sustituyentes preferidos son grupos electro-atractores o electro-dadores, en particular los que tienen un parámetro de Hammett comprendido entre -0,7 y 1.

35 Los grupo electro-atractores y electro-dadores particularmente preferidos se pueden elegir entre un grupo ciano (CN), un grupo R₁, un grupo éter de tipo OR₁, un grupo amino de tipo N(R₁)₂, un grupo éster de tipo CO₂R₁, un grupo sulfonilo tipo SO₂R₁, o un grupo fosfonilo tipo PO₂R₁, donde R₁ 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 e I) y p comprendido entre 1 y 13.

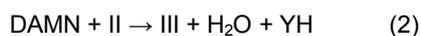
Preparación de las sales de los compuestos bicíclicos de imidazol (imidazolatos bicíclicos) y de los compuestos bicíclicos de imidazol

- 5 Los imidazolatos bicíclicos (IV) se pueden preparar a partir de los compuestos de imidazol (III) haciendo reaccionar éste con una base AZ, donde A tiene el mismo significado que anteriormente y Z representa un anión hidruro, hidróxido o carbonato. Preferentemente AZ se elige entre el hidruro de litio, el carbonato de litio, el hidróxido de litio, el hidruro de sodio, el carbonato de sodio, el hidróxido de sodio y las combinaciones de éstos.



- 10 Los compuestos (III) se pueden preparar a partir del DAMN y de un derivado de ácido cíclico aromático de fórmula general (II).

- 15 El procedimiento de preparación de los compuestos bicíclicos de imidazol (III) comprende (i) una etapa de reacción del DAMN de fórmula (I) con un derivado de ácido cíclico aromático de fórmula (II) a una temperatura T_1 comprendida entre 0 y 80°C, preferentemente de 10 a 50°C, más preferentemente de 20 a 30°C, eventualmente en presencia de un disolvente para dar un compuesto de fórmula (V), seguido (ii) de una etapa en el transcurso de la que el compuesto de fórmula (V) se somete a un tratamiento térmico a una temperatura T_2 con $T_2 > T_1$.



- 20 Preferentemente, T_2 es superior a T_1 en al menos 10°C, o en al menos 20°C, o en al menos 30°C, o en al menos 40°C, o en al menos 50°C, o en al menos 60°C, o en al menos 70°C.

Preferentemente, la etapa (ii) se efectúa inmediatamente después de la primera etapa sin purificación intermedia, simplemente modificando la temperatura de la mezcla de reacción, eventualmente por calentamiento después de un periodo de transición, preferentemente comprendido entre 1 minuto y 2 horas.

- 25 La etapa (i) se realiza preferentemente en presencia de un disolvente. Cualquier compuesto que permite solubilizar el(los) reactivo(s) se puede utilizar como disolvente. A modo indicativo, se puede citar el dioxano, el tolueno, el acetonitrilo o la dimetilformamida.

- 30 Cuando la etapa (i) se realiza en presencia de un disolvente, la concentración del DAMN en el medio de reacción es preferentemente de 0,001 a 2 mol/l, más preferentemente de 0,1 mol/l a 1 mol/l. La relación molar del compuesto (I) respecto al compuesto (II) es preferentemente de 0,25 a 1,5, más preferentemente de 0,5 a 1,25.

Según un modo de realización particular, la temperatura T_2 corresponde a la temperatura de ebullición del disolvente utilizado.

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

- 35 Preferentemente, la etapa (ii) se realiza en presencia de un catalizador ácido, eventualmente por adición de un ácido carboxílico, tal como el ácido trifluoroacético, el ácido acético o el ácido benzoico en el medio de reacción.

El catalizador ácido se puede obtener *in situ* en el medio de reacción, principalmente cuando el compuesto de fórmula (II) es un anhídrido.

- 40 La relación molar del compuesto (V) respecto al catalizador es, preferentemente, de 0,5 a 20, más preferentemente de 1 a 10.

Según un modo de realización de la invención, la temperatura de la reacción T_1 puede ser constante a lo largo de la primera etapa, y/o la temperatura de la reacción T_2 puede ser constante a lo largo de la segunda etapa.

- 45 Según otro modo de realización de la invención, la temperatura es creciente a lo largo de la etapa (i) y eventualmente a lo largo de la etapa (ii) con la condición de que T_2 sea superior a T_1 . Dicho de otra forma, la temperatura mínima T_2 es superior a la temperatura máxima T_1 .

A la finalización de la etapa (ii), el compuesto bicíclico de imidazol de fórmula (III), preferentemente, se aísla y purifica.

De esta forma, el medio de reacción se puede evaporar y el imidazol (III) se recristaliza en agua para ser recuperado a continuación por filtración. El sólido obtenido puede ser disuelto en una disolución acuosa de base AZ, preferentemente litiada o sodada con una concentración que va de 10^5 mol/l a la concentración de saturación. Una vez formada la sal del compuesto de fórmula (IV), la disolución puede someterse a varios

5

Preparación de un electrolito

Los compuestos de fórmula (IV) se pueden utilizar para la preparación de un electrolito, disolviéndolos en un disolvente apropiado.

10

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

Como carbonato, se pueden citar principalmente el carbonato de etileno, el carbonato de glicerol, el carbonato de dimetilo, el carbonato de etilmetilo, el carbonato de dietilo y el carbonato de propileno.

15

Como glymes se pueden citar principalmente el etilenglicol dimetiléter, el dietilenglicol dimetiléter, el dipropilenglicol dimetiléter, el dietilenglicol dietiléter, el trietilenglicol dimetiléter, el dietilenglicol dibutiléter, el tetraetilenglicol dimetiléter y el dietilenglicol t-butilmetiléter.

Como nitrilos se pueden citar principalmente, el acetonitrilo, el propionitrilo, el butironitrilo, el metoxipropionitrilo, el isobutironitrilo y los compuestos fluorados que derivan de los compuestos anteriores.

20

Como sulfonas se pueden citar principalmente la dimetilsulfona, el sulfolano, la etilmetilsulfona, la propilmetilsulfona, la isopropilmetilsulfona, la isopropilmetilsulfona, la tercbutiletilsulfona, la tercbutilmetilsulfona y la tercbutilpropilsulfona.

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

Las proporciones en peso de cada uno de los compuestos que constituyen el disolvente están comprendidos preferentemente entre 1 y 10 con respecto al constituyente de menor cantidad, más preferentemente entre 1 y 8.

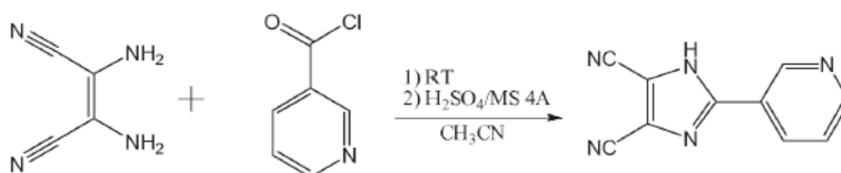
25

La concentración en compuesto de fórmula (IV) en el electrolito es, preferentemente, de 0,1 mol/l a 5 mol/l, más preferentemente de 0,2 mol/l a 2,5 mol/l. Preferentemente, el electrolito está formado por una mezcla de al menos dos sales de litio elegida entre la sal de imidazolato (IV), el LiPF_6 , el LiBF_4 , el CF_3COOLi , el $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$, el LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonyl)imiduro de litio), el LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imiduro de litio), el LiTDI (1-trifluorometil-4,5-dicarbonitrilo-imidazolato de litio) y el LiPDI (1-pentafluoroetil-4,5-dicarbonitrilo-imidazolato de litio). La cantidad de cada sal de litio presente en la mezcla puede variar en amplios límites y representa en general, entre 0,1 y 99,9% en peso con respecto al peso total de las sales presentes en la mezcla, y preferentemente entre 1 y 99% en peso.

30

EJEMPLO

El siguiente ejemplo ilustra la invención sin limitarla.



35

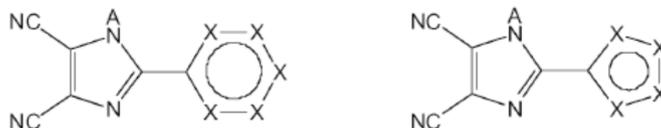
Se añade gota a gota una disolución de 1,82 g de cloruro de nicotinoilo en 25 ml de acetonitrilo a una disolución de 1,32 g de DAMN en 20 ml de acetonitrilo. Aparece entonces un precipitado salmón. Se añaden a continuación el tamiz molecular 4A y algunas gotas de ácido sulfúrico. Luego se calienta la mezcla a reflujo durante 36 horas. Se filtra el medio de reacción (eliminación del tamiz molecular) y a continuación se evapora. Se cristaliza entonces el imidazol en agua, y a continuación se recupera por filtración. El sólido obtenido se disuelve en una disolución acuosa saturada de carbonato de litio. Una vez formada la sal, la disolución se somete a 5

40

tratamientos con carbón activo (5 g). La disolución se evapora a continuación para dar la sal de litio del imidazolato.

REIVINDICACIONES

1. Sales de los compuestos bicíclicos de imidazol (IV) representadas 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.

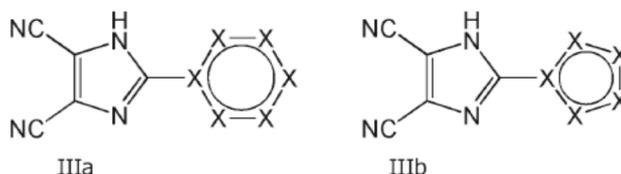
2. Sales según la reivindicación 1 caracterizadas por que el catión monovalente A es un metal alcalino, preferentemente elegido entre el litio o el sodio.

10 3. Sales según la reivindicación 1 ó 2 caracterizadas por que X representa un átomo de carbono, de fósforo o de nitrógeno.

15 4. Sales según la reivindicación 3 caracterizadas por que dichas sales están sustituidas con un grupo electro-atractor o electro-dador elegido entre un grupo ciano (CN), un grupo R₁, un grupo éter de tipo OR₁, un grupo amino de tipo N(R₁)₂, un grupo éster de tipo CO₂R₁, un grupo sulfonilo tipo SO₂R₁, o un grupo fosfonilo tipo PO₂R₁, donde R₁ 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 e I) y p comprendido entre 1 y 13.

5. Sales según la reivindicación 4 caracterizadas por que el grupo electro-atractor o electro-dador se elige entre el hidrógeno, el flúor, el grupo ciano (CN), el grupo trifluorometilo (CF₃), el grupo trifluorometoxi (OCF₃) o el grupo metoxi (OCH₃).

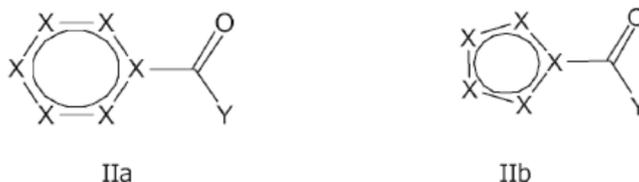
20 6. Procedimiento de preparación de sales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por que se hacen reaccionar compuestos de imidazol (III) representados por las fórmulas generales desarrolladas a continuación:



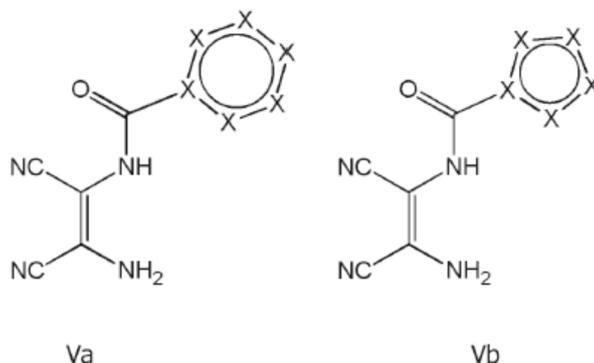
con una base AZ, donde A tiene el mismo significado que anteriormente y Z representa un anión hidruro, hidróxido o carbonato.

25 7. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado por que la base AZ se elige entre el hidruro de litio, el carbonato de litio, el hidróxido de litio, el hidruro de sodio, el carbonato de sodio, el hidróxido de sodio y las combinaciones de éstos.

30 8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7 caracterizado por que los compuestos de imidazol (III) se obtienen haciendo reaccionar el diaminomaleonitrilo con un derivado de ácido cíclico aromático de fórmula (II) representado por las fórmulas generales desarrolladas a continuación:



35 9. Procedimiento según la reivindicación 8 que comprende (i) una etapa de reacción del diaminomaleonitrilo con un derivado de ácido cíclico aromático de fórmula (II) a una temperatura T₁ comprendida entre 0 y 80°C, preferentemente de 10 a 50°C, más preferentemente de 20 a 30°C, eventualmente en presencia de un disolvente para dar un compuesto de fórmula (V), representado por las fórmulas generales desarrolladas a continuación:



- seguida (ii) de una etapa en el transcurso de la que el compuesto de fórmula (V) se somete a un tratamiento térmico a una temperatura T_2 con $T_2 > T_1$.
- 5 **10.** Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado por que la temperatura T_2 es superior a T_1 en al menos 10°C , o en al menos 20°C , o en al menos 30°C , o en al menos 40°C , o en al menos 50°C , o en al menos 60°C , o en al menos 70°C .
- 11.** Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10 caracterizado por que la etapa (ii) se efectúa inmediatamente después de la primera etapa sin purificación intermedia.
- 10 **12.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 caracterizado por que la etapa (i) se realiza en presencia de un disolvente.
- 13.** Procedimiento según la reivindicación 12 caracterizado por que el disolvente se elige entre el dioxano, el tolueno, el acetonitrilo o la dimetilformamida.
- 14.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 caracterizado por que la etapa (ii) se realiza en presencia de un catalizador ácido.
- 15 **15.** Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado por que el catalizador ácido se elige entre el ácido trifluoacético, el ácido acético o el ácido benzoico.
- 16.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16 caracterizado por que la temperatura T_2 corresponde a la temperatura de ebullición del disolvente.
- 20 **17.** Utilización de las sales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como componente de electrolito para batería.
- 18.** Composición de electrolito que comprende además de las sales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, al menos una sal elegida entre el LiPF_6 , el LiBF_4 , el CF_3COOLi , el $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$, el LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio), el LiFSI (bis(fluorosulfonil)imiduro de litio), el LiTDI (1-trifluorometil-4,5-dicarbonitrilo-imidazolato de litio) y el LiPDI (1-pentafluoroetil-4,5-dicarbonitrilo-imidazolato de litio).
- 25 **19.** Utilización según la reivindicación 17 caracterizado por que las sales se solubilizan en un disolvente, preferentemente elegido entre los carbonatos, los nitrilos o los glymes.