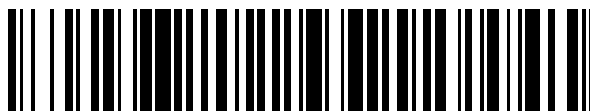


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 956**

51 Int. Cl.:

C07F 9/40 (2006.01)

H01M 6/16 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2013 PCT/EP2013/058190**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160206**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2013 E 13719456 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2841439**

54 Título: **Composición para batería de litio que comprende al menos un compuesto de flúor específico como disolvente orgánico y al menos una sal de litio**

30 Prioridad:

23.04.2012 FR 1253711

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

16.02.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GALIANO, HERVÉ;
BEORD, CHARLOTTE;
PIERRE, NATHALIE;
CADRA, STÉPHANE;
AMEDURI, BRUNO;
ALAAEDDINE, ALI y
AJELLAL, NOUREDDINE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 601 956 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

Composición para batería de litio que comprende al menos un compuesto de flúor específico como disolvente orgánico y al menos una sal de litio

Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones destinadas en particular a ser utilizadas como electrolitos conductores de iones de litio en baterías de litio, comprendiendo dichas composiciones al menos un compuesto fluorado específico y al menos una sal de litio, pudiendo desempeñar dicho compuesto fluorado la función de disolvente adecuado, en particular, para permitir la disolución de sales de litio.

Por tanto, es completamente lógico que estas composiciones puedan ser aplicadas en el campo de los electrolitos y, particularmente, los electrolitos destinados a entrar en la constitución de baterías de litio.

Las baterías de litio son de particular interés en los campos en los que la autonomía es un criterio primordial, como es el caso de los campos de la informática, el vídeo, la telefonía móvil, los transportes como los vehículos eléctricos, los vehículos híbridos o incluso los campos médicos, espaciales o de la microelectrónica.

Desde un punto de vista funcional, las baterías de litio se basan en el principio de la intercalación-desintercalación del litio en materiales constitutivos de los electrodos de las celdas electroquímicas de la batería

Más precisamente, la reacción en el origen de la producción de corriente (es decir, cuando la batería está en modo de descarga) pone en práctica la transferencia, por medio de un electrolito conductor de iones de litio, de cationes de litio procedentes de un electrodo negativo que se acaba de intercalar en el retículo aceptor del electrodo positivo, mientras que los electrones procedentes de la reacción del electrodo negativo van a alimentar el circuito exterior, al que están asociados los electrodos positivo y negativo.

Estos electrolitos pueden consistir en una mezcla que comprende al menos un disolvente orgánico y al menos una sal de litio para asegurar la conducción de dichos iones de litio, lo que necesita que la sal de litio se disuelva en dicho disolvente orgánico.

Actualmente, los disolventes orgánicos utilizados para asegurar esta función son normalmente disolventes de carbonatos, como carbonato de etileno, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo.

Además, el documento WO 2011/051275 describe compuestos de fosfonatos fluorosustituídos específicos como disolventes de electrolito de baterías de litio-azufre y la publicación Canadian Journal of Chemistry, vol. 67, nº 11, pág. 1795-1799 describen ácidos fosfónicos, sulfónicos y mixtos fosfónicos/sulfónicos fluorados pero en composiciones que con comprenden una sal de litio.

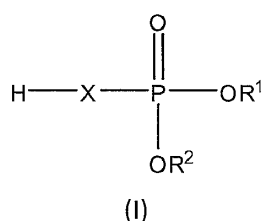
Los inventores de la presente invención se han propuesto desarrollar nuevas composiciones destinadas a ser utilizadas como electrolitos de baterías de litio, que comprenden al menos un compuesto que presenta las características siguientes:

- una capacidad de disolver fácilmente las sales de litio;
- una buena estabilidad electroquímica;
- una buena inercia térmica y química; y
- una capacidad para disminuir la inflamabilidad de los electrolitos, en los que están incorporados.

Exposición de la invención

Por tanto, la invención se refiere a una composición que comprende:

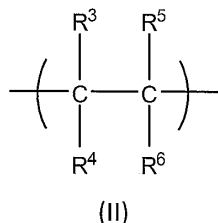
- al menos un compuesto fluorado de fórmula (I) siguiente:



en la cual:

*X corresponde a un resto de fórmula (II) siguiente:

5



o a una secuencia de dicho resto de fórmula (II),

- 10 en la que R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan, independientemente unos de otros, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno, un grupo perfluoroalcoxi o un grupo perfluoroalquilo, con la condición de que uno al menos de dichos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representa un átomo de flúor, un grupo perfluoroalcoxi o un grupo perfluoroalquilo;

* R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, un grupo alquilo; y

15

- al menos una sal de litio.

Antes de entrar más en detalle en la descripción, se precisan las definiciones siguientes

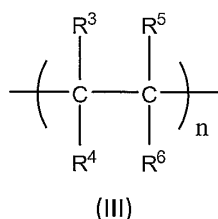
- 20 Por grupo alquilo se entiende, normalmente, en lo que antecede y lo que sigue, un grupo alquilo, lineal o ramificado, de fórmula $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo ser este número de 1 a 5. En particular, se puede tratar de un grupo metilo.

- 25 Por grupo perfluoroalcoxi se entiende, normalmente, en lo que antecede y lo que sigue, un grupo -O-alquilo, en el que todos los átomos de hidrógeno están sustituidos con átomos de flúor, respondiendo este grupo a la fórmula $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo ser este número de 1 a 3. En particular, se puede tratar de un grupo perfluorometoxi $-\text{OCF}_3$.

- 30 Por grupo perfluoroalquilo se entiende, normalmente, en lo que antecede y lo que sigue, un grupo alquilo, lineal o ramificado, de fórmula $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo ser este número de 1 a 5. En particular, se puede tratar de un grupo perfluorometilo.

Por secuencia de dicho resto de fórmula (II), se entiende que dicho resto está repetido varias veces, de manera que se forme un grupo que forma puente entre el átomo de hidrógeno y el grupo $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$, pudiendo estar representando por tanto dicho grupo que forma puente por la fórmula (III) siguiente:

35



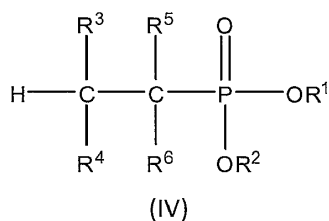
correspondiendo n al número de repetición de los restos que figuran entre paréntesis, siendo n un número entero superior a 1.

40

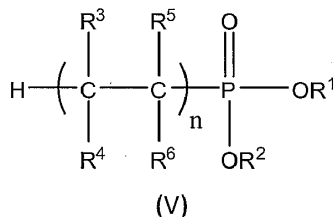
Para evitar cualquier ambigüedad, se precisa finalmente de forma más explícita que:

- cuando X corresponde a un resto de fórmula (II), los compuestos de la invención pueden estar representados por la fórmula (IV) siguiente:

45



cuando X corresponde a una secuencia de dicho resto de fórmula (II), los compuestos de la invención pueden estar representados por la fórmula química (V) siguiente:

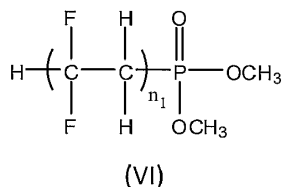


correspondiendo n al número de repetición del resto que figura entre paréntesis, siendo n superior a 1, por ejemplo, pudiendo ser hasta 10.

Según un primero modo de realización particular, al menos uno de los grupos R^3 a R^6 es un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo y al menos uno de los grupos R^3 a R^6 es un átomo de hidrógeno.

Así, por ejemplo, R^3 y R^4 pueden representar un átomo de flúor, mientras que R^5 y R^6 pueden representar un átomo de hidrógeno.

Los compuestos de acuerdo con la invención y que responden a esta definición pueden ser compuestos de fórmula (VI) siguiente:



en la que n_1 corresponde al número de repetición del resto que figura entre paréntesis, que es un número entero superior o igual a 1.

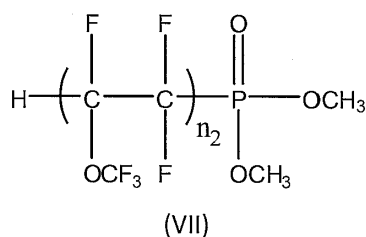
En particular, n_1 puede ser un número entero igual a 1 ó 2. Cuando n_1 es un número entero superior a 1 e inferior a 30, se puede calificar este compuesto como compuesto telómero.

Según otro ejemplo, siempre según este primero modo de realización, R^5 , R^6 y R^3 pueden representar un átomo de hidrógeno y R^4 un grupo perfluoroalquilo, como un grupo perfluorometilo.

Según un segundo modo de realización particular de la invención, al menos uno de los grupo R^3 a R^6 es un átomo de flúor y al menos uno de los grupos R^3 a R^6 es un grupo perfluoroalcoxi, un grupo perfluoroalquilo o un átomo de halógeno distinto de un átomo de flúor.

Así, por ejemplo, R^3 , R^5 y R^6 pueden representar un átomo de flúor y R^4 puede representar un grupo perfluoroalcoxi, como un grupo perfluorometoxi.

Los compuestos de acuerdo con la invención y que responden a esta definición pueden ser compuestos de fórmula (VII) siguiente:

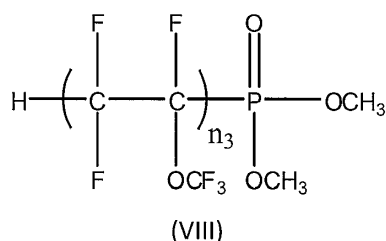


en la que n_2 corresponde al número de repetición del resto que figura entre paréntesis, que es un número entero superior o igual a 1.

En particular, n_2 puede ser un número entero igual a 1 ó 2.

Cuando n_2 es un número entero superior a 1 e inferior a 30, se puede calificar este compuesto como compuesto telómero.

Dichos compuestos de fórmulas (VII) pueden coexistir igualmente en una mezcla con compuesto isómeros de fórmula (VIII) siguiente:



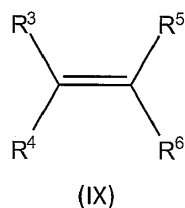
en la que n_3 corresponde al número de repetición del resto que figura entre paréntesis, que es un número entero superior o igual a 1.

Según otros ejemplos, siempre según el segundo modo de realización:

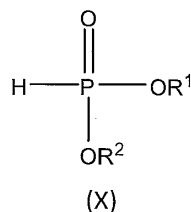
- R^3 , R^5 y R^6 pueden representar un átomo de flúor y R^4 un grupo perfluoroalquilo, como un grupo perfluorometilo;

- R^3 , R^5 y R^6 pueden representar un átomo de flúor y R^4 un átomo de cloro.

Los compuestos fluorados destinados a entrar en la constitución de las composiciones de la invención pueden ser preparados mediante la realización de un procedimiento que comprende una etapa de puesta en contacto, en presencia de un iniciador de radicales libres, de un monómero de fórmula (IX) siguiente:



y de un compuesto de dialquilsfosfito de fórmula (X) siguiente:



en las que R^1 a R^6 son como se definieron con anterioridad.

Un iniciador de radicales libres eficaz en el marco de este procedimiento puede ser escogido entre derivados de peróxidos, como peróxido de di-terc-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de terc-butilo, 2,5-di-terc-

butildimetilperóxido de hidrógeno.

El iniciador de radicales libres puede ser igualmente escogido entre derivados de persulfatos, derivados de percarbonatos o peroxidicarbonatos.

5 La etapa de puesta en contacto se realiza, preferentemente, en presencia de un disolvente polar aprótico, que puede ser escogido entre los disolventes siguientes:

10 - dimetilformamida (representada por la abreviatura DMF);

- acetonitrilo;

- ciclohexano;

15 - un disolvente halogenado, como 1,1,2-trifluoro-1,2,2-tricloroetano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorobenceno, perfluoro-1-butilotetrahydrofurano;

- tetrahydrofurano;

20 - butironitrilo;

- N-metil-2-pirrolidona;

- carbonato de dimetilo; y

25 - mezclas de estos.

En el caso de que el o los monómeros utilizados se presente(n) en forma gaseosa (lo que es el caso particularmente cuando el monómero es fluoruro de vinilideno o una olefina fluorada de C_3) y que la etapa de puesta en contacto se realice bajo presión, ésta se puede realizar en un autoclave.

30 Para los monómeros de fórmula (IX) anteriormente mencionada, según un primer caso, al menos uno de los grupos R^3 a R^6 es un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo y al menos uno de los grupos R^3 a R^6 es un átomo de hidrógeno.

35 Por tanto, por ejemplo, R^3 y R^4 pueden representar un átomo de flúor, mientras que R^5 y R^6 pueden representar un átomo de hidrógeno, en cuyo caso el monómero es fluoruro de vinilideno (conocido por la abreviatura VDF).

40 Por tanto, por ejemplo, R^3 , R^5 y R^7 pueden representar un átomo de hidrógeno, mientras que R^4 puede representar un grupo perfluoroalquilo, como un grupo perfluorometilo.

Para los monómeros de fórmula (IX) anteriormente mencionada, según un segundo caso, al menos uno de los grupos R^3 a R^6 es un átomo de flúor y al menos uno de los grupos R^3 a R^6 es un grupo perfluoroalcoxi, un grupo perfluoroalquilo o un átomo de halógeno distinto de un átomo de flúor.

45 Por tanto, por ejemplo, R^3 , R^5 y R^6 pueden representar un átomo de flúor y R^4 puede representar un grupo perfluoroalcoxi, como perfluorometoxi, en cuyo caso el monómero es perfluorometilvinil-éter (conocido por la abreviatura PMVE).

50 Por ejemplo, R^3 , R^5 y R^6 pueden representar un átomo de flúor y R^4 puede representar un grupo perfluoroalquilo, como un grupo perfluorometilo, en cuyo caso el monómero es hexafluoropropeno (conocido por la abreviatura HFP).

Por ejemplo, R^3 , R^5 y R^6 pueden representar un átomo de flúor y R^4 puede representar un átomo de cloro, en cuyo caso el monómero es clorotrifluoroetileno (conocido por la abreviatura CTFE).

55 Para los compuestos de fosfitos de fórmula (X) siguiente, R^1 y R^2 pueden corresponder a un grupo metilo, en cuyo caso el compuesto es fosfito de dimetilo (denominado igualmente hidrogenofosfonato de dimetilo).

60 Después de la etapa de puesta en contacto, el procedimiento puede comprender una etapa de aislamiento del compuesto del medio de reacción, pudiendo consistir esta etapa en una destilación fraccionada de la mezcla de reacción.

Los compuestos de fórmula (I) presentan, entre otras propiedades, una buena capacidad para solubilizar sales de litio.

65 Por tanto, es muy natural que puedan tener aplicación como disolvente orgánico para al menos una sal de litio,

entrando este disolvente orgánico en la constitución de las composiciones de la invención, las cuales, por tanto, puede ser un electrolito conductor de iones de litio.

Por tanto, la invención se refiere igualmente a:

- la utilización de un compuesto fluorado como se definió con anterioridad como disolvente orgánico de al menos una sal de litio; y

- una batería de litio que comprende al menos una celda electroquímica que comprende un electrolito como se definió con anterioridad, dispuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

Como ejemplos, la sal de litio puede ser escogida entre el grupo constituido por par LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, bistrifluorometilsulfonilimida de litio (conocida por la abreviatura LiTFSI), $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2$ y las mezclas de dos de éstas.

En la batería de litio, el electrolito líquido anteriormente mencionado puede estar dispuesto, en las celdas electroquímicas de las baterías de litio, para impregnar un separador, el cual está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de la celda electroquímica.

Este separador puede ser de un material poroso, como un material polímero, adecuado para acoger en su porosidad al electrolito líquido.

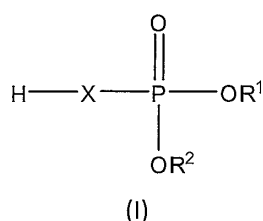
Por electrodo positivo se entiende, normalmente, en lo que antecede y en lo que sigue, el electrodo que hace la función de cátodo, cuando el generador produce corriente (es decir, cuando está en proceso de descarga) y que hace la función de cátodo cuando el generador está en proceso de carga.

Por electrodo negativo se entiende, normalmente, en lo que antecede y en lo que sigue, el electrodo que hace la función de ánodo, cuando el generador produce corriente (es decir, cuando está en proceso de descarga) y que hace la función de cátodo, cuando el generador está en proceso de carga.

Generalmente, el electrodo negativo puede estar basado en un material carbonado, como grafito, y el lugar de una reacción de intercalación de litio, en el proceso de carga.

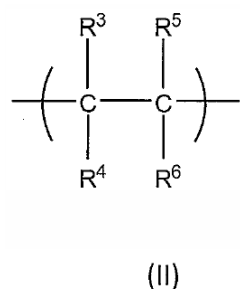
El electrodo positivo, por su parte, puede estar basado en un óxido de metal de transición litiado (pudiendo ser el metal, por ejemplo, cobalto, níquel o manganeso) y el el lugar de una reacción de desintercalación de litio, en el proceso de carga.

Entre los compuestos de fórmula (I) que entran en la constitución de las composiciones de la invención, algunos de ellos son nuevos y son el objeto de la invención, siendo dichos compuestos los compuestos específicos de fórmula (I) siguiente:



en la cual:

*X corresponde a un resto de fórmula (II) siguiente:



o a una secuencia de dicho resto de fórmula (II),

en la cual:

- 5 - R^3 , R^5 y R^6 representan un átomo de flúor y R^4 representa un grupo perfluoroalcoxi ;
- R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, un grupo alquilo.

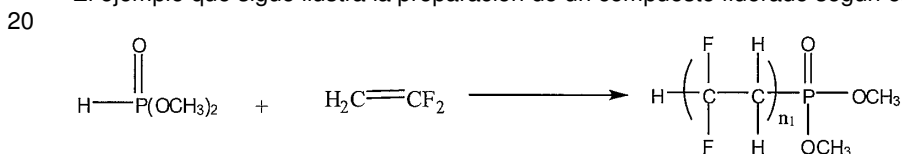
10 Los compuestos específicos que entran en el marco de la definición anterior son los que responden a la fórmula (VII) anterior y, más específicamente, cuando n_2 es un número entero igual a 1 ó 2.

La invención se describe seguidamente en referencia a los ejemplos siguientes, proporcionados con carácter indicativo y no limitativo.

15 Exposición detallada de modos de realización particulares

Ejemplo 1

El ejemplo que sigue ilustra la preparación de un compuesto fluorado según el esquema de reacción siguiente:



correspondiendo n_1 al número de repetición del resto que figura entre paréntesis.

25 En el ejemplo que sigue, se utilizaron los reactivos siguientes:

- fosfito de dimetilo, que es una solución comercial técnica suministrada por la empresa Aldrich (98%);
- peróxido de di-terc-butilo, que fue suministrado por la empresa Akzo;
- 30 - fluoruro de vinilideno, que fue suministrado por la empresa Solvay;
- acetonitrilo, que es una solución comercial técnica (98%), destilado antes de su utilización sobre CaH_2 .

35 La reacción anteriormente mencionada se realiza en un autoclave de 600 ml Parr Hastelloy equipado con manómetro, disco de rotura y válvulas de salida. Un dispositivo regulado permite controlar a la vez la agitación y el calentamiento del autoclave.

40 Antes de la reacción, el autoclave es presurizado a 30 bares de nitrógeno durante 1 hora para verificar la hermeticidad del mismo.

Una vez evacuado el nitrógeno, el autoclave se lleva a vacío durante 40 minutos, seguidamente se introducen fosfito de dimetilo (176 g; 15,6 moles), peróxido de di-terc-butilo (1,17 g) y acetonitrilo (80 g). Antes de introducir el fluoruro de vinilideno, el autoclave se enfría a -55°C con una mezcla de acetona/nitrógeno líquido. A -55°C , el reactor es cerrado y conectado a un conducto de suministro de fluoruro de vinilideno. El fluoruro de vinilideno se introduce mediante doble pesada (47 g, 0,734 moles), es decir, mediante estimación de la diferencia de peso antes y después de rellenar el autoclave con fluoruro de vinilideno. El autoclave seguidamente se pesa, lo que permite medir la cantidad exacta de fluoruro de vinilideno introducido. El autoclave se calienta progresivamente hasta 140°C y se registra la evolución de la presión y la temperatura. A 140°C , la presión se aproxima a 26 bares y 1h30 después del comienzo de la reacción, a 140°C , la presión pasa de 26 a 3 bares. La reacción se detiene después de 5 horas y el autoclave se coloca en un baño con hielo.

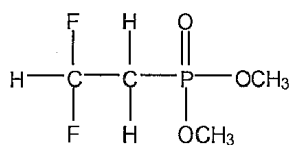
El autoclave es desgasificado, para extraer el fluoruro de vinilideno que no ha reaccionado.

55 El grado de conversión de fluoruro de vinilideno se determina mediante doble pesada (44 g, 94%).

Seguidamente, la mezcla de reacción en bruto se destila bajo vacío (0,1-0,007 mbar), lo que permite aislar:

- una fracción correspondiente a un compuesto de fórmula (XI) siguiente:

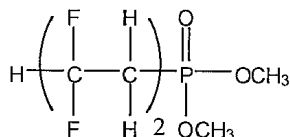
60



(XI)

siendo este compuesto un nano-aducto correspondiente a 2,2-difluoroetilfosfonato de dimetilo;

- 5 -una fracción correspondiente a un compuesto de fórmula (XII) siguiente:



(XII)

siendo este compuesto un di-aducto correspondiente a 2,2,4,4-tetrafluorobutilfosfonato de dimetilo;

- 10 - una fracción correspondiente a una mezcla de los compuestos de fórmulas (XI) y (XII).

El compuesto de fórmula (XI) fue recuperado en una cantidad de 41 g (es decir, 69% de rendimiento), presenta un punto de ebullición de 42-44°C (a 0,03 mbar) y un aspecto de líquido incoloro.

- 15 Fue analizado respectivamente mediante RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P o GC/MS (cromatografía en fase gaseosa acoplada a una espectrometría de masas).

El espectro RMN ^1H (CDCl_3 , 20°C) del compuesto de fórmula (X) presenta tres señales:

- 20 - un triplete ($^2J_{\text{HF}}=50$ Hz) de multipletes centrado a 6,05 ppm atribuido al hidrógeno del grupo terminal difluorometilo CHF_2 ;
- 25 - dobletes de multipletes situados a 3,75 ppm atribuidos a los hidrógenos de los dos grupos metilos de la función fosfonato;
- un sistema complejo situado a 2,4 ppm atribuido a los hidrógenos del grupo metileno centrado asociado al acoplamiento con el fósforo y los átomos de flúor.

- 30 El espectro RMN ^{31}P (CDCl_3 , 20°C) presenta una única señal a 23 ppm en forma de un triplete con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{PF}}=30$ Hz.

El espectro RMN ^{19}F (CDCl_3 , 20°C) presenta una única señal a -110,2 ppm en forma de un doblete de dobletes $^2J_{\text{FH}}=49,5$ Hz con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{FH}}=22$ Hz.

- 35 El compuesto fue igualmente analizado por cromatografía en fase gaseosa acoplada a una espectrometría de masas, que confirma la estructura del mono-aducto y permite la determinación del peso molar de 174 g/mol.

El compuesto de fórmula (XII) fue recuperado en una cantidad de 14,5 g (es decir, 25% de rendimiento), presenta un punto de ebullición de 54-56°C (a 0,03 mbar) y un aspecto de líquido incoloro ligeramente viscoso.

- 40 Fue analizado respectivamente mediante RMN ^1H , RMN ^{13}C y RMN ^{31}P y por GC/MS.

El espectro RMN ^1H (CDCl_3 , 20°C) del compuesto de fórmula (X) presenta tres señales:

- 45 - un triplete de multipletes centrado a 6,0 ppm con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{HF}}=55,3$ Hz atribuida al hidrógeno del grupo terminal difluorometilo HCF_2 ;
- un doblete de multipletes situado a 3,75 ppm atribuido a los hidrógenos de los dos grupos metilos de la función fosfonato;
- 50 - un doblete de cuádruplete situado a 2,5 ppm con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HF}}=19,7$ Hz atribuida a los hidrógenos de los grupos metilenos $-\text{CH}_2-$.

El espectro RMN ^{31}P (CDCl_3 , 20°C) presenta una única señal a 22 ppm en forma de un triplete con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{PF}}=30\text{ Hz}$.

5 El espectro RMN ^{19}F (CDCl_3 , 20°C) presenta dos señales:

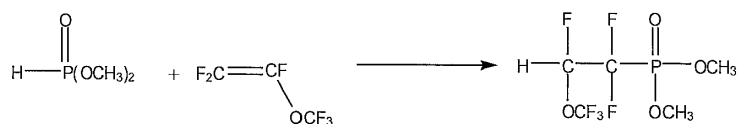
- una señal a -115 ppm en forma de un triplete correspondiente al átomo de flúor de la terminación CHF_2 ;

10 - una señal a -86,55 ppm en forma de un doblete de tripletes atribuibles a los átomos de flúor del grupo $-\text{CF}_2-$ situado entre los dos grupos metilenos.

El compuesto fue igualmente analizado mediante cromatografía de fase gaseosa acoplada a una espectrometría de masas, que confirma la estructura del di-aducto y permite la determinación del peso molar de 238 g/mol.

15 Ejemplo 2

El ejemplo que sigue ilustra la preparación de un compuesto fluorado según el esquema de reacción siguiente:



20 En el ejemplo que sigue, se utilizan los siguientes reactivos:

- fosfito de dimetilo, que es una solución comercial técnica suministrada por la empresa Aldrich (98%);

25 - peróxido de di-terc-butilo, que es suministrado por la empresa Akzo;

- perfluorometilvinil-éter (conocido por la abreviatura PMVE), que es suministrada por la entidad Appolo;

30 - acetonitrilo, que es una solución comercial técnica (98%=), destilada antes de su utilización sobre CaH_2 .

La reacción anteriormente mencionada se realiza en un autoclave de 300 ml Parr Hastelloy equipado con un manómetro, disco de rotura y válvulas de introducción del gas de desalación. Un dispositivo regulado permite controlar a la vez la agitación y el calentamiento del autoclave.

35 Antes de la reacción, el autoclave es presurizado a 30 bares de nitrógeno durante 1 hora para verificar la hermeticidad del mismo.

Una vez evacuado el nitrógeno, el autoclave se lleva a vacío durante 40 minutos, seguidamente se introducen fosfito de dimetilo (36,44 g, 0,0331 moles), peróxido de di-terc-butilo /4,61 g, 0,0361 mmol) y acetonitrilo (80 g). Antes de introducir PMVE, el autoclave se enfría a -20°C con una mezcla de acetona/nitrógeno líquido. el PMVE se introduce mediante doble pesada (50 g, 0,301 moles), es decir, mediante estimación de la diferencia de peso antes y después de rellenar el autoclave con PMVE. El autoclave se calienta progresivamente hasta 140°C y se registra la evolución de la presión y la temperatura. En el transcurso de la reacción, se observa un aumento de la presión en el interior del autoclave debido al carácter exotérmico de la reacción y seguidamente una disminución de la misma, provocada por la transformación del PMVE en el compuesto deseado. A 140°C , la presión se aproxima a 21 bares y, una hora después del comienzo de la reacción, a 140°C , la presión pasa de 21 bares a 11 bares con una temperatura mantenida a 140°C . Después de la reacción y el enfriamiento, el autoclave se deja en un baño con hielo durante 30 minutos y seguidamente se desgasifica.

50 La conversión de PMVE se determina mediante el cálculo de la relación $m-\delta m/m$, en la que m y δm indican, respectivamente, el peso de PMVE de partida y la diferencia de peso antes y después de la desgasificación ($\delta m=0$ significa que el grado de conversión de PMVE es de 100%).

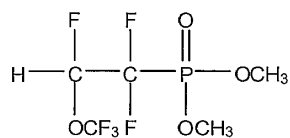
El autoclave es desgasificado para extraer el PMVE que no ha reaccionado.

55 El grado de conversión de PMVE se determina mediante doble pesada (42,5 g, 85%).

Seguidamente, la mezcla de reacción en bruto se destila bajo vacío (0,03 mbar), lo que permite aislar diferentes fracciones. Se realiza una segunda destilación del producto para aislar el compuesto deseado (líquido incoloro), que seguidamente es caracterizado mediante técnicas de espectroscopía RMN.

60 Los espectros RMN ^1H , RMN ^{19}F y RMN ^{31}P muestran claramente la presencia de dos isómeros:

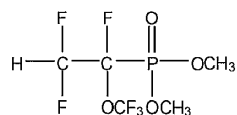
- un isómero mayoritario (al 85%) que corresponde a (3-oxa-1,1,3,4,4,4-hexafluorobutil)fosfonato de dimetilo de fórmula (XIII) siguiente:



(XIII)

5

- un isómero minoritario (al 15%) correspondiente a (1,2,2-trifluoro)-1-(trifluorometoxietil)fosfonato de dimetilo de fórmula (XIV) siguiente:



(XIV)

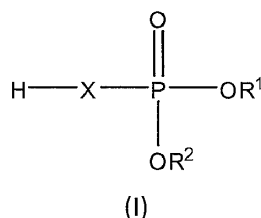
10

La mezcla de dos isómeros se recupera en una cantidad de 28 g, presenta una temperatura de ebullición de 44-46°C (a 0,03 mbar) y presenta un aspecto de líquido incoloro.

REIVINDICACIONES

1. Composición, que comprende:

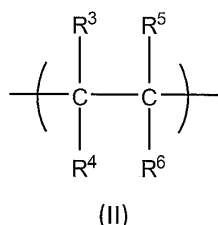
5 - al menos un compuesto fluorado de fórmula (I) siguiente:



en la cual:

10

*X corresponde a un resto de fórmula (II) siguiente:



15 o a una secuencia de dicho resto de fórmula (II),

en la que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan, independientemente unos de otros, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno, un grupo perfluoroalcoxi o un grupo perfluoroalquilo, con la condición de que uno al menos de dichos R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representa un átomo de flúor, un grupo perfluoroalcoxi o un grupo perfluoroalquilo;

20

*R¹ y R² representan, independientemente uno de otro, un grupo alquilo; y

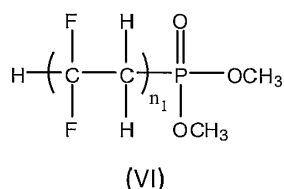
- al menos una sal de litio.

25 2. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos uno de los grupos R³ a R⁶ es un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo y al menos uno de los grupos R³ a R⁶ es un átomo de hidrógeno.

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que R³ y R⁴ representan un átomo de flúor, mientras que R⁵ y R⁶ representan un átomo de hidrógeno.

30

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto fluorado responde a la fórmula (VI) siguiente:



35

en la que n₁ corresponde al número de repetición del resto que figura entre paréntesis, que es un número entero superior o igual a 1.

5. Composición según la reivindicación 4, en la que n₁ es un número entero igual a 1 ó 2.

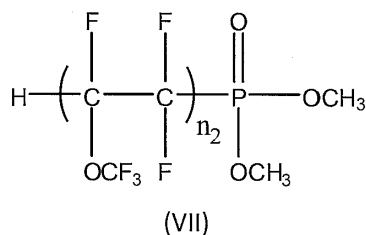
40

6. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos uno de los grupos R³ a R⁶ es un átomo de flúor y al menos uno de los grupos R³ a R⁶ es un grupo perfluoroalcoxi, un grupo perfluoroalquilo o un átomo de halógeno distinto de flúor.

45

7. Composición según la reivindicación 6, en la que R³, R⁵ y R⁶ representan un átomo de flúor y R⁴ representa un grupo perfluoroalcoxi, como un grupo perfluorometoxi.

8. Composición según la reivindicación 7, en la que el compuesto fluorado responde a la fórmula (VII) siguiente:



en la que n_2 corresponde al número de repetición del resto que figura entre paréntesis, que es un número entero superior o igual a 1.

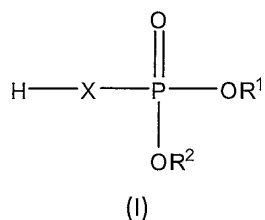
9. Composición según la reivindicación 8, en la que n_2 es un número entero igual a 1 ó 2.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un electrolito conductor de iones de litio.

11. Batería de litio, que comprende al menos una celda electroquímica que comprende un electrolito como se define en la reivindicación 10 dispuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

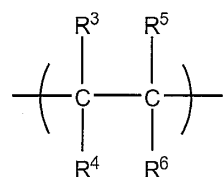
12. Utilización de un compuesto como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, como disolvente orgánico de al menos una sal de litio.

13. Compuesto de fórmula (I) siguiente:



en la cual:

*X corresponde a un resto de fórmula (II) siguiente:



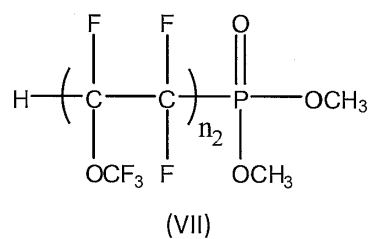
(II)

o a una secuencia de dicho resto de fórmula (II),

en la cual:

- R^3 , R^5 y R^6 representan un átomo de flúor y R^4 representa un grupo perfluoroalcoxi ;
- R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, un grupo alquilo.

14. Compuesto según la reivindicación 13, en la que el compuesto fluorado responde a la fórmula (VII) siguiente:



en la que n_2 corresponde al número de repetición del resto que figura entre paréntesis, que es un número entero superior o igual a 1.

5

15. Compuesto según la reivindicación 14, en la que n_2 es un número entero igual a 1 ó 2.