

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 950**

51 Int. Cl.:

C07F 9/54 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2012** **PCT/JP2012/066857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013** **WO13005712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2012** **E 12807000 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** **EP 2730582**

54 Título: **Líquido iónico**

30 Prioridad:

04.07.2011 JP 2011147937

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

10.03.2017

73 Titular/es:

NISSHINBO HOLDINGS INC. (100.0%)
31-11, Nihonbashi Ningyo-cho 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-8650, JP

72 Inventor/es:

MASUDA, GEN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 604 950 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

Líquido iónico

5 Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un líquido iónico. Más específicamente, la invención se refiere a un líquido iónico compuesto por cationes de tetraalquilfosfonio y aniones de ácido alquilsulfónico que contienen un grupo trialquilsililo.

10 Técnica anterior

La mayoría de los líquidos iónicos conocidos hasta la fecha contienen átomos de halógeno, tales como átomos de flúor en los aniones, y, por lo tanto, constituyen un problema en términos de su impacto ambiental. Además, los costes de producción son altos. Se han deseado mejoras en estas áreas.

A la luz de los líquidos anteriores, también se han desarrollado líquidos iónicos de los tipos que no contienen átomos de halógeno (véase, por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2). Sin embargo, en comparación con los líquidos iónicos que contienen átomos de flúor, estos tienen inconvenientes, tales como una alta viscosidad y una baja resistencia al calor (bajo punto de descomposición).

En general, muchos líquidos iónicos presentan propiedades hidrófilas, aunque tal hidrofiliidad en sí misma es a menudo un problema, como en los casos en los que hay un deseo de reducir el contenido de agua y en los casos en que se requiere la separación con agua.

Por lo tanto, también se han desarrollado líquidos iónicos que poseen hidrofobicidad en una medida tal que se someten a separación de fases con agua (véase, por ejemplo, el documento de patente 3). Sin embargo, estos líquidos iónicos incluyen átomos de flúor.

El documento WO 2004/013218 A1 divulga 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio y su uso como aditivo.

En consecuencia, hasta ahora no se han conocido líquidos iónicos que estén libres de halógenos, tengan una excelente resistencia al calor y que, además, posean propiedades hidrofóbicas.

35 Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: JP-A2005-82534

Documento de patente 2: JP-A2005-232019

Documento de patente 3: JP-A2005-314332

Documento de patente 4: JP-A2005-535690

Documento de patente 5: JP-A2009-543105

Sumario de la invención

Problemas que ha de resolver la invención

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un líquido iónico que no contiene átomos de halógeno, tiene una estabilidad al calor excelente y muestra propiedades hidrofóbicas.

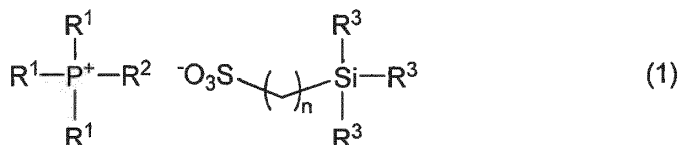
Medios para resolver problemas

El inventor, como resultado de llevar a cabo extensas investigaciones destinadas a alcanzar los objetivos anteriores, ha descubierto que una sal que está compuesta por un catión de tetraalquilfosfonio asimétrico que tiene cadenas de alquilo relativamente largas y un anión de ácido alquilsulfónico que contiene un grupo trialquilsililo forma un líquido iónico. El inventor también ha descubierto que este líquido iónico, a pesar de estar libre de halógenos, tiene una buena estabilidad al calor y también muestra propiedades hidrofóbicas.

Cabe destacar que las sales compuestas por aniones de ácido alquilsulfónico que contiene un grupo trialquilsililo e iones de onio se han divulgado en, por ejemplo, los documentos de patente 4 y 5, pero estas sales no son líquidos iónicos.

Por consiguiente, la invención proporciona:

1. Un líquido iónico caracterizado por incluir una sal de fosfonio de fórmula (1)



en la que R^1 es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquilo de cadena lineal de 12 a 20 átomos de carbono, R^3 es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 12;

2. El líquido iónico de la reivindicación 1, en el que R^1 es un grupo alquilo de cadena lineal de 2 a 8 átomos de carbono.

3. El líquido iónico de 1 o 2 anterior, en el que R^1 es *n*-butilo;

4. El líquido iónico de uno cualquiera de 1 a 3 anteriores, en el que R^3 es metilo; y

5. El líquido iónico de uno cualquiera de 1 a 4 anteriores, en el que n es 3.

Efectos ventajosos de la invención

El líquido iónico de la invención está libre de halógenos, tiene poco impacto ambiental y, a pesar de estar libre de halógenos, tiene una buena resistencia al calor.

Además, el líquido iónico de la invención presenta propiedades hidrofóbicas y, por lo tanto, tiene la ventaja de que puede separarse fácilmente del agua.

Breve descripción de los diagramas

La figura 1 es un espectro de RMN de ^1H del compuesto (1) obtenido en el ejemplo 1.

La figura 2 es un diagrama que muestra el punto de descomposición del compuesto (1) obtenido en el ejemplo 1.

La figura 3 es un espectro de RMN de ^1H del compuesto (2) obtenido en el ejemplo 2.

La figura 4 es un diagrama que muestra el punto de descomposición del compuesto (2) obtenido en el ejemplo 2.

Mejor modo para realizar la invención

La invención se describe más a fondo a continuación.

En la fórmula (1) anterior, el grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono puede ser de cadena lineal, ramificada o cíclica y son ejemplos metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *c*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, *c*-butilo, *n*-pentilo, *c*-pentilo, *n*-hexilo, *c*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, *n*-nonilo y *n*-decilo.

El grupo alquilo de 12 a 20 átomos de carbono se ilustra con los ejemplos *n*-dodecilo, *n*-tridecilo, *n*-tetradecilo, *n*-pentadecilo, *n*-hexadecilo, *n*-heptadecilo, *n*-octadecilo, *n*-nonadecilo y *n*-eicosilo.

El grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono puede ser de cadena lineal, ramificada o cíclica, y se ilustra con los mismos grupos que los que tienen de 1 a 8 átomos de carbono mencionados anteriormente como ejemplos de grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

En particular, en la presente invención, R^1 es, preferentemente, un grupo alquilo de cadena lineal de 2 a 8 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo de cadena lineal de 3 a 8 átomos de carbono e, incluso más preferentemente, un grupo alquilo de cadena lineal de 4 a 8 átomos de carbono. Teniendo en cuenta factores tales como las propiedades (hidrofobicidad, resistencia al calor) y los costes de producción del líquido iónico de la invención, *n*-butilo es el más preferente.

Teniendo en cuenta las propiedades (hidrofobicidad, resistencia al calor) del líquido iónico de la invención, R^2 es un grupo alquilo de cadena lineal de 12 a 20 átomos de carbono.

R^3 es, preferentemente, un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, y, lo más preferentemente, metilo.

La letra n es, preferentemente, de 1 a 8, más preferentemente de 2 a 6 e incluso más preferentemente 2 o 3. Desde el punto de vista de los costes, n es, más preferentemente, 3.

El líquido iónico de la invención puede producirse mediante reacción de un alquilsulfonato que contiene un grupo alquilsililo con un grupo con un haluro de tetraalquilfosfonio de la fórmula $\text{R}^1\text{R}^2\text{PX}$ (donde X es un átomo de halógeno) en un disolvente.

En el presente documento se puede usar una sal de potasio, sal de sodio o sal de plata como sulfonato.

Entre los ejemplos del átomo de halógeno se incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Es preferente un átomo de cloro o un átomo de bromo.

El disolvente puede ser agua o un disolvente orgánico. Sin embargo debido a que el líquido iónico de la invención que se ha formado es hidrófobo y se separa con agua en dos fases, el uso de agua facilita operaciones tales como la separación del producto.

En la reacción anterior, el $R^{13}R^2PX$ (en la que X es un átomo de halógeno) y el alquilsulfonato que contiene un grupo trialquilsililo se utilizan en una relación, expresada como una relación molar, que puede ajustarse a aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5. Generalmente es preferente el uso en una relación de aproximadamente 1:1.

Una vez completada la reacción, el producto diana se puede obtener mediante la realización de un procesamiento habitual.

Otro ejemplo de un método para producir el líquido iónico de la invención es un método de neutralización que utiliza una resina de intercambio iónico.

En tal método de neutralización, en primer lugar el alquilsulfonato que contiene un grupo trialquilsililo y la sal de tetraalquilfosfonio de la fórmula $R^{13}R^2PX$ se convierten, mediante el uso de, respectivamente, una resina de intercambio catiónico y una resina de intercambio aniónico, en un ácido alquilsulfónico que contiene un grupo trialquilsililo y un hidróxido de tetraalquilfosfonio, tras lo cual los dos productos se mezclan juntos.

Cuando se emplea este método de neutralización en la invención, no hay limitaciones particulares sobre el ácido sulfónico, la sal de fosfonio y, también, en la medida en que se produce intercambio de iones, los contraiones. Sin embargo, desde el punto de vista del coste, el sulfonato es, preferentemente, una sal de sodio o sal de potasio.

El contraion para la sal de fosfonio es, preferentemente, un ión halógeno. Desde el punto de vista del coste, es preferente, especialmente, un ion cloro o un ion bromo.

La relación molar del ácido alquilsulfónico que contiene un grupo trialquilsililo y el hidróxido de tetraalquilfosfonio en la reacción de neutralización no está particularmente limitada y puede ajustarse a de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5. Desde el punto de vista del coste, es preferente que la reacción se lleve a cabo a una relación de aproximadamente 1:1 y es especialmente preferente utilizar el punto de neutralización de la fase acuosa como el punto final de la reacción.

El líquido iónico de la invención se puede obtener fácilmente debido a que la fase orgánica que se forma después de la mezcla del ácido alquilsulfónico que contiene un grupo trialquilsililo con el hidróxido de tetraalquilfosfonio se separa de la fase acuosa.

El líquido iónico de la invención descrito anteriormente tiene un grado de hidrofobicidad que, cuando se mezcla con un volumen igual de agua, la mezcla se separa completamente en dos fases. Por esta razón, es útil como un disolvente de reacción o un disolvente de extracción. En particular, debido a que es un líquido iónico libre de halógenos, es útil como disolvente verde que tiene un impacto ambiental bajo.

Además, el líquido iónico de la invención se puede utilizar como un electrolito (solución electrolítica) para dispositivos de almacenamiento de energía o como un agente antiestático o plastificante para la adición a los materiales poliméricos tales como cauchos y plásticos. En particular, debido a que el líquido iónico de la invención tiene una buena estabilidad térmica, se puede utilizar ventajosamente como un electrolito (solución electrolítica), en dispositivos que se requiere que sean resistentes y como agentes antiestáticos o plastificantes utilizados en los componentes hechos de materiales poliméricos que se requiere que sean resistentes al calor.

Ejemplos

Los ejemplos de la invención se proporcionan a continuación a modo de ilustración, aunque la invención no está limitada por los siguientes ejemplos.

Los instrumentos analíticos y las condiciones utilizados en los ejemplos fueron los siguientes.

[1] Espectro de RMN de 1H

Instrumento: AL-400, de JEOL Ltd.

Disolvente: Cloroformo deuterado

[2] Punto de fusión y T_g

Instrumento: DSC 6200, de Seiko Instruments, Inc.

5 Condiciones de medición:

Medición elevando la temperatura de 10 °C / min desde 20 °C a 60 °C, disminuyendo la temperatura de 1 °C / min desde 60 °C a 90 °C, manteniendo la temperatura a -90 °C durante 1 minuto, después, elevando la temperatura 1 °C / min desde -90 °C a 60 °C.

10

[3] Punto de descomposición

Instrumento: TG-DTA 6200, de Seiko Instruments, Inc.

15 Condiciones de medición:

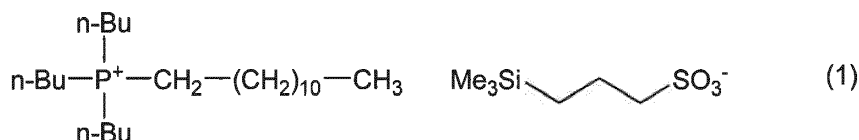
Medición en una atmósfera de aire, elevando la temperatura de 10 °C / min desde 30 °C a 500 °C.

Ejemplo 1

20

Síntesis del compuesto (1)

[Fórmula química 2]



25

Se disolvió 1,00 g de la sal de sodio de ácido 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfónico (Sigma-Aldrich) en 120 ml de agua de intercambio iónico. A esta solución se añadió una solución ya preparada de 2,03 g de bromuro de tributildodecilsulfonio (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) disueltos en 80 ml de agua de intercambio iónico y la mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente. En este momento, la mezcla de reacción en era inicialmente turbia; cuando se dejó en reposo después de la reacción durante la noche, la mezcla se separó en dos fases. A esta mezcla de reacción se añadió acetato de etilo (Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd.), 50 ml y se llevó a cabo la extracción de la fase orgánica. Esta operación se repitió dos veces, después de lo cual las fases orgánicas se combinaron y se lavaron dos veces con 50 ml de agua de intercambio iónico. Se añadieron aproximadamente 20 g de carbonato de potasio (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a la fase orgánica para efectuar el secado y los sólidos se eliminaron mediante filtración, después de lo cual el disolvente se separó por destilación, dando 2,22 g (rendimiento, 87 %) de la sustancia diana, el compuesto (1), como un líquido transparente, incoloro. La figura muestra el espectro de RMN de ¹H del compuesto (1).

30

35

40

No se observó un punto de fusión para este compuesto, pero el punto de transición vítrea (T_v) fue de -63 °C. Como se muestra en la figura 2, el punto de descomposición fue de 316 °C (10 %).

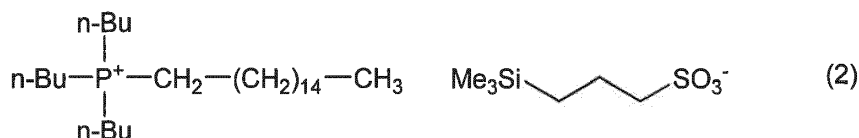
Además, cuando este compuesto (1) se mezcló con un volumen igual de agua, la mezcla se separó completamente en dos fases, lo que confirma que el compuesto (1) es hidrófobo.

45 Ejemplo 2

Síntesis del compuesto (2)

[Fórmula química 3]

50



Además de cambiar los 2,03 g de bromuro de tributildodecilsulfonio a 2,28 g de bromuro de tributylhexadecilsulfonio (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), se llevaron a cabo las mismas operaciones que en el ejemplo 1, dando 2,12 g (rendimiento, 77 %) del compuesto (2) como un líquido transparente, incoloro. La figura 3 muestra el espectro de RMN de ¹H del compuesto (2).

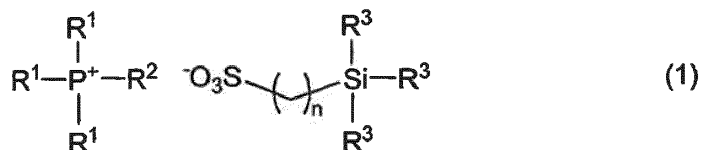
55

El punto de fusión de este compuesto era -41°C . Como se muestra en la figura. 4, el punto de descomposición era 322°C (10 %).

- 5 Además, cuando este compuesto (2) se mezcló con un volumen igual de agua, la mezcla se separó completamente en dos fases, lo que confirma que el compuesto (2) es hidrófobo.

REIVINDICACIONES

1. Un líquido iónico **caracterizado por que** comprende una sal de fosfonio de fórmula (1)



en la que R^1 es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquilo de cadena lineal de 12 a 20 átomos de carbono, R^3 es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y n es un número entero de 1 a 12.

2. El líquido iónico de la reivindicación 1, en el que R^1 es un grupo alquilo de cadena lineal de 2 a 8 átomos de carbono.

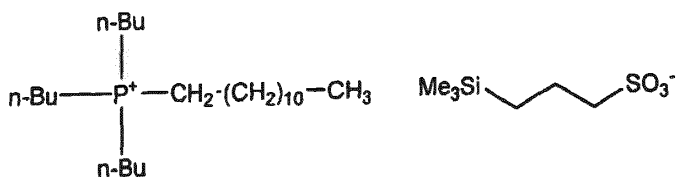
3. El líquido iónico de las reivindicaciones 1 o 2, en el que R^1 es n-butilo.

4. El líquido iónico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R^3 es metilo.

5. El líquido iónico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que n es 2 o 3.

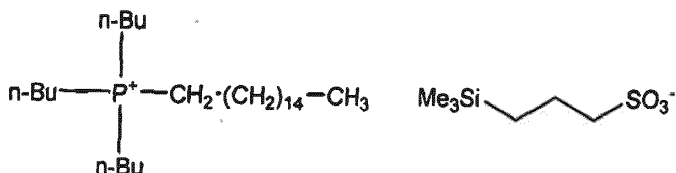
6. El líquido iónico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que n es 3.

7. El líquido iónico de la reivindicación 1, en el que dicha sal de fosfonio se representa por la siguiente fórmula:



en la que Bu representa un grupo butilo y Me representa un grupo metilo.

8. El líquido iónico de la reivindicación 1, en el que dicha sal de fosfonio se representa por la siguiente fórmula:



en la que Bu representa un grupo butilo y Me representa un grupo metilo.

FIG.1

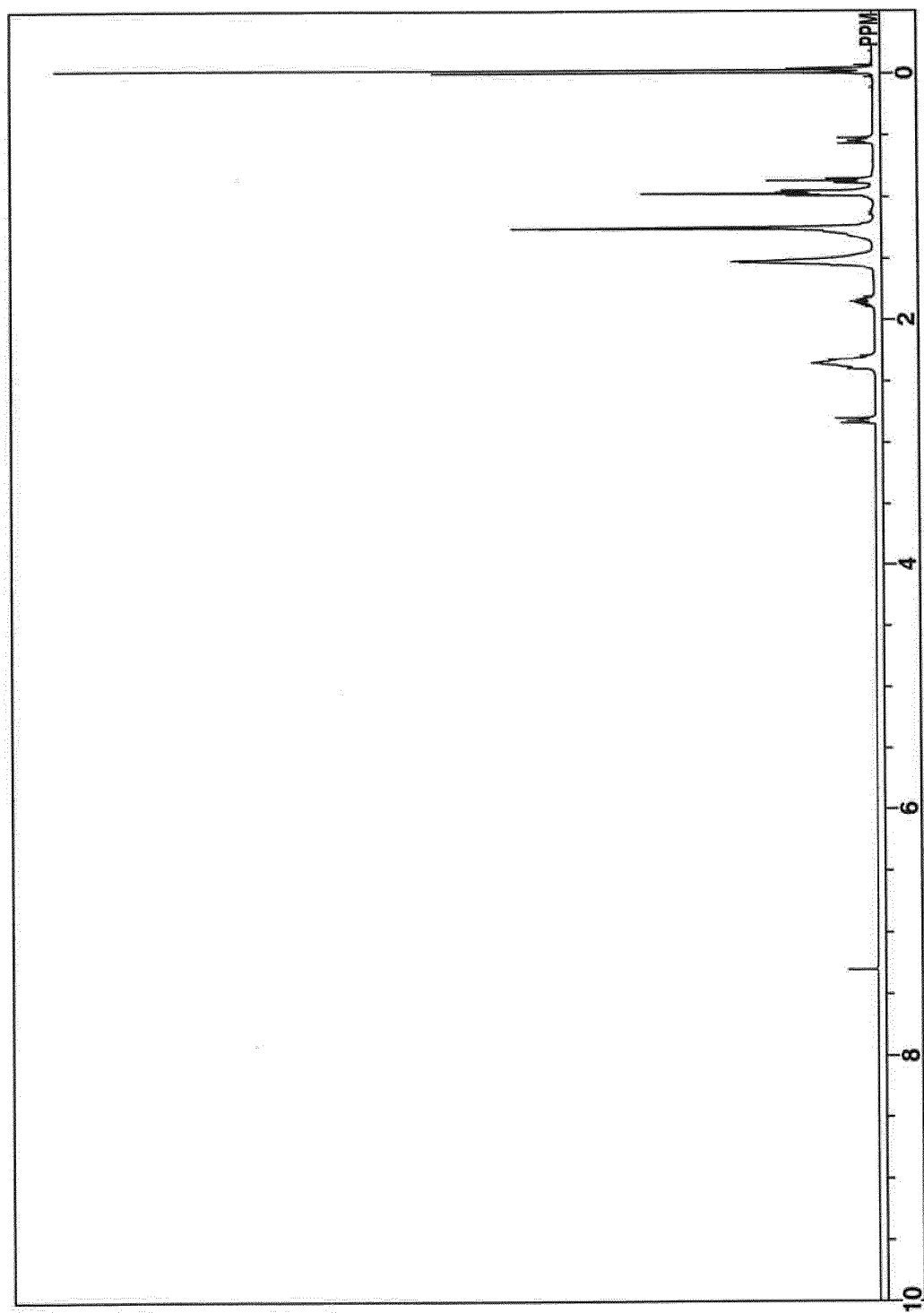


FIG.2

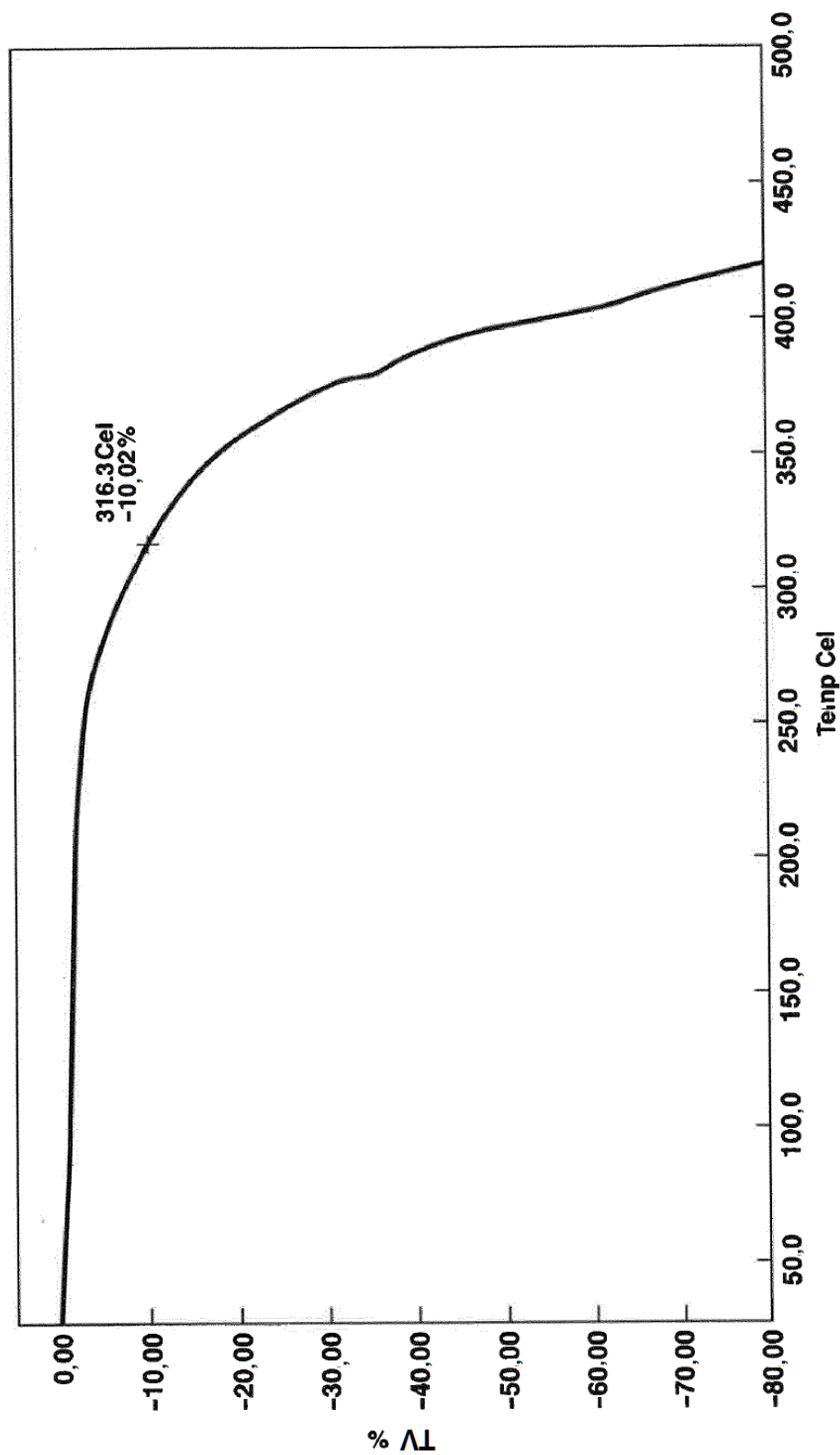


FIG.3

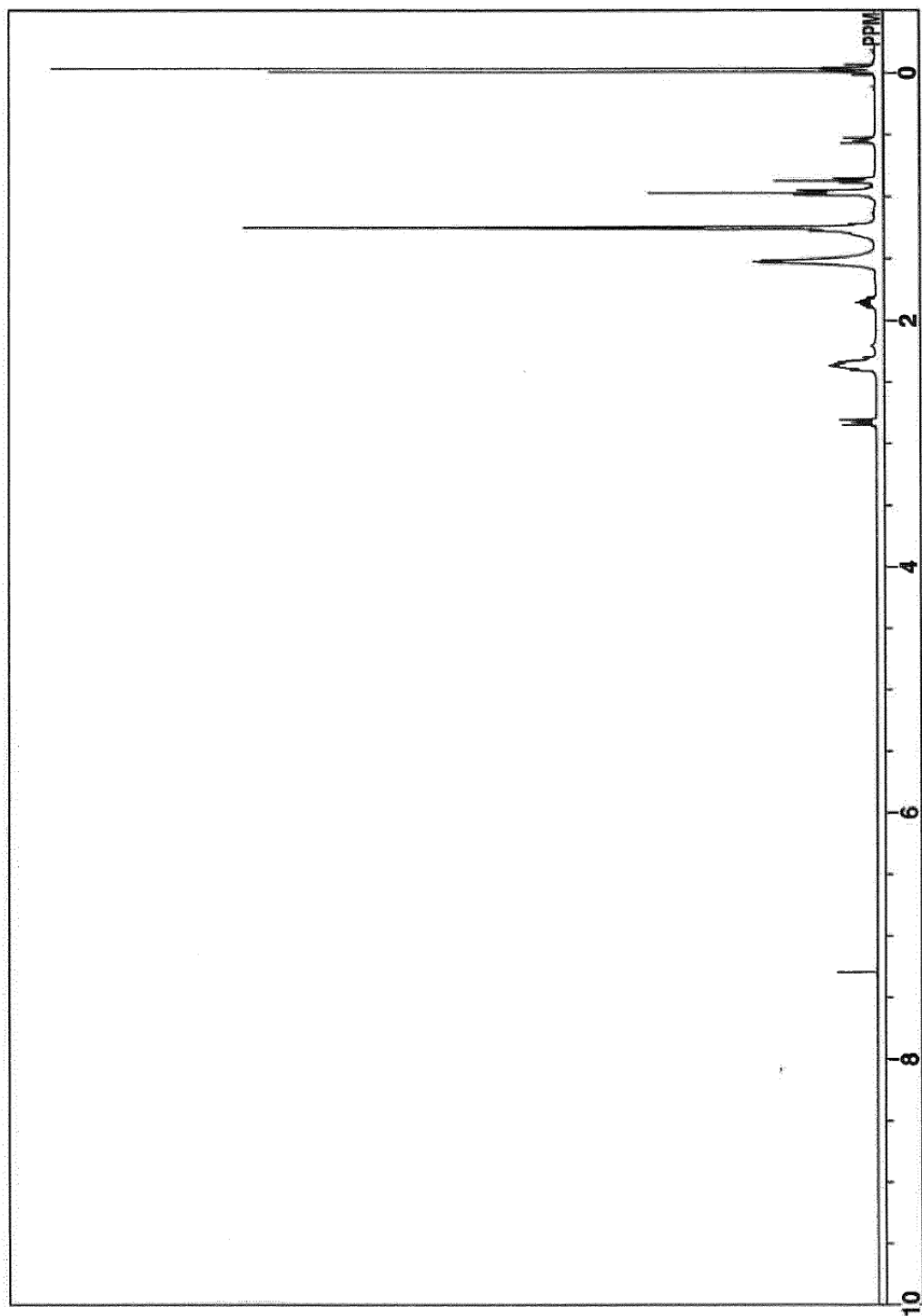


FIG.4