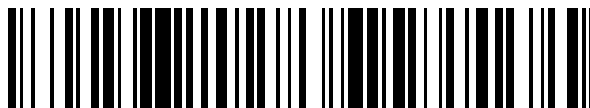


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 780**

21 Número de solicitud: 201531615

51 Int. Cl.:

C07D 403/02 (2006.01)

C07D 233/04 (2006.01)

C09K 5/00 (2006.01)

C09K 5/06 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

10.11.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.05.2017

Fecha de concesión:

07.11.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

15.11.2017

73 Titular/es:

UNIVERSITAT DE LLEIDA (100.0%)

Pl. Víctor Siurana 1

25003 Lleida (Lleida) ES

72 Inventor/es:

CANELA GARAYOA, Ramón;

BALCELLS FLUVIÀ, Mercè;

ERAS JOLI, Jordi;

SALA MARTÍ, Nuria;

YARA VARON, Edinson;

ESCRIBÀ GELONCH, Marc;

BARRENECHE GÜERISOLI, Camila ;

MARTORELL BOADA, Ingrid y

CABEZA FABRA, Luisa Fernanda

74 Agente/Representante:

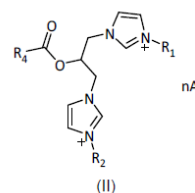
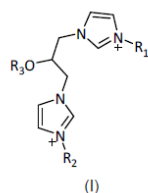
ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Sales de bisimidazolio para el almacenamiento de energía**

57 Resumen:

Sales de bisimidazolio para el almacenamiento de energía.

La presente invención se relaciona con el uso de compuestos de fórmula (I) en el almacenaje de energía térmica, con dispositivos de almacenamiento de energía que comprenden dichos compuestos de fórmula (I), así como con compuestos de fórmula (II) y su procedimiento de obtención.



ES 2 611 780 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

Sales de bisimidazolio para el almacenamiento de energía

5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con sales de bisimidazolio, con su uso en el almacenamiento de energía térmica, con dispositivos de almacenamiento de energía que comprenden dichas sales y con el procedimiento de obtención de las mismas.

10

Antecedentes de la invención

Las tecnologías de almacenamiento de energía son un componente clave para una utilización eficiente de los recursos energéticos. El objetivo de estas tecnologías es sustituir la combustión de combustibles fósiles por el uso de calor almacenado, que de otras formas sería desperdiciado, y también el uso de recursos renovables. El almacenamiento de energía térmica también puede utilizarse en refrigeración, para reducir o eliminar el consumo de electricidad.

15

20 En este contexto, los materiales de cambio de fase son una alternativa atractiva debido a su alta eficiencia en la conservación de la energía. Estos materiales almacenan y liberan grandes cantidades de energía, concretamente, el calor es absorbido o liberado cuando el material cambia de estado, en particular de sólido a líquido y viceversa. Por ello, los materiales de cambio de fase se clasifican como unidades de almacenamiento de calor latente. El ciclo de absorción-liberación de energía de los materiales de cambio de fase es como sigue: la temperatura de los materiales de cambio de fase aumenta conforme absorben el calor, cuando alcanzan la temperatura en la cual cambian de fase (su temperatura de fusión) absorben grandes cantidades de calor a una temperatura casi constante, el material de cambio de fase continúa absorbiendo calor sin un aumento significativo de temperatura hasta que todo el material se ha transformado a la fase líquida, finalmente, cuando la temperatura ambiente que rodea dicho material (en estado líquido) desciende, el material de cambio de fase se solidifica liberando su calor latente almacenado.

25

30

35 Existe una variedad de materiales de cambio de fase, incluyendo tanto materiales orgánicos como inorgánicos. En general, los materiales inorgánicos presentan como desventaja la inestabilidad química y alta corrosividad, mientras que los materiales orgánicos suelen

presentar problemas relacionados con su baja temperatura de descomposición, baja conductividad térmica, inflamabilidad y la baja densidad de almacenamiento de energía.

Para solventar estas desventajas, se ha propuesto el uso de líquidos iónicos que contienen cationes orgánicos y aniones inorgánicos. Sin embargo, muchos de estos compuestos presentan una baja densidad de almacenamiento de energía térmica.

Los líquidos iónicos son sales generalmente compuestas por un catión orgánico que contiene un heteroátomo (N o P) asociado a un anión orgánico o inorgánico. Las ventajas de este tipo de compuestos son su bajo punto de fusión (en comparación con otras sales), su baja presión de vapor, su alta estabilidad térmica y su alto calor específico.

Se han descrito líquidos iónicos basados en sales de imidazolio en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía. En este sentido, MacFarlane et al. (Energy Environ. Sci., 2014, 7, 232-250) describe el uso de 1,2-dialquilmetilimidazolio, una sal de monoimidazolio, en aplicaciones energéticas. La solicitud de patente internacional WO2013/182713A1 divulga los líquidos iónicos bromuro de 1,7-bis(3-metilimidazolio-1-il)heptano y bromuro de 1,8-bis(3-metilimidazolio-1-il)octano como componentes de fluidos térmicos pero cuya función es modificar la viscosidad de dichos fluidos térmicos. Zhang et al. (Energy Fuels, 2014, 28, 2802-2810) describe el uso de líquido iónicos basados en sales de monoimidazolio como materiales de cambio de fase para el almacenamiento de energía.

En el estado de la técnica también se han dado a conocer líquidos iónicos basados en sales de bisimidazolio, pero el uso de dichas sales de bisimidazolio es en aplicaciones que no tienen ninguna relación con el almacenamiento de energía. En este sentido, Straubinger et al. (J. Organomet. Chem., 2011, 696, 687-692) divulga algunas sales de bisimidazolio, como por ejemplo las sales de dibromuro y las sales de di(hexafluorofosfato) de 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiil)bis(3-metil-1H-imidazolio), 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiil)bis(3-isopropil-1H-imidazolio) y 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiil)bis(3-bencil-1H-imidazolio). Sin embargo, dicho documento únicamente hace referencia al uso de dichos compuestos en la formación de complejos de rodio (I) para su uso en reacciones de hidrosililación catalítica. Mandai et al. (Bull. Chem. Soc. Jpn., 2012, 85, 599-605) estudia las propiedades cristalinas y térmicas de sales de bismetilimidazolio unidas por cadenas alquilénicas de 4 a 8 eslabones sin impedimento estérico, sugiriendo su uso como fase estacionaria en cromatografía de gases, disolvente para reacciones orgánicas a alta temperatura y lubricantes de alta temperatura. Yara-Varón et al. (RSC Adv., 2014, 4, 38418-38424) divulga las sales de cloruro y

hexafluorofosfato de 1,1'-(2-acroiloxi-1,3-propanodiol)bis(3-butil-1H-imidazolio) y su preparación a partir del intermedio dicloruro de 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiol)bis(3-butil-1H-imidazolio). Sin embargo, dicho documento solo describe el uso del derivado de acrilato como monómero en la formación de materiales poliméricos de biocatalizadores.

5

Existe una necesidad de disponer de nuevos materiales de cambio de fase para el almacenamiento de energía que no presenten las desventajas de los materiales de cambio de fase inorgánicos, pero que a la vez presenten una buena capacidad de almacenamiento de energía y, en particular, obtenibles a partir de materias primas renovables, disminuyendo así las emisiones de gas invernadero, contaminantes, procesamiento y uso de petróleo y productos petroquímicos.

10

Sumario de la invención

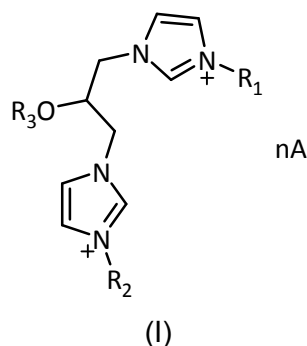
15

Los inventores han descubierto que sales de bisimidazolio derivadas del glicerol sorprendentemente presentan elevadas entalpías de fusión y de solidificación, y por tanto los hacen adecuados como materiales de cambio de fase para el almacenamiento de energía térmica. En particular, las sales de bisimidazolio presentan entalpías de fusión y solidificación más elevadas que las sales correspondientes de monoimidazolio. Además, dichas sales pueden obtenerse a partir del glicerol, por ejemplo de la industria del biodiesel, y ácidos carboxílicos derivados de los residuos generados en mataderos, ambas materias primas renovables. Además, dichas sales de bisimidazolio no presentan las desventajas descritas anteriormente de los materiales de cambio de fase inorgánicos.

20

25

En un primer aspecto, la presente invención se relaciona con el uso de una sal de bisimidazolio de fórmula (I) en el almacenamiento de energía térmica



en donde

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{12} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_2-C_{12} y arilo C_6-C_{10} ;

R_3 se selecciona del grupo que consiste en H y R_4CO- ;

- 5 R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{20} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_2-C_{20} y arilo C_6-C_{10} ;

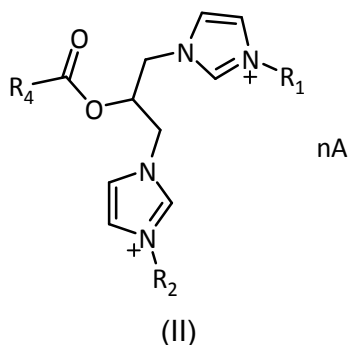
A es un anión monovalente o divalente; y

n es 2 cuando A es un anión monovalente o n es 1 cuando A es un anión divalente.

10

En un segundo aspecto, la presente invención se relaciona con un dispositivo de almacenamiento de energía térmica que comprende un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en el primer aspecto.

- 15 En un tercer aspecto, la presente invención se relaciona con un compuesto de fórmula (II)



en donde

- 20 R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{12} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_2-C_{12} y arilo C_6-C_{10} ;

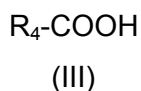
R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{20} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_3-C_{20} y arilo C_6-C_{10} ;

- 25 A es un anión monovalente o divalente; y

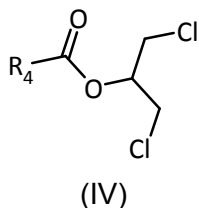
n es 2 cuando A es un anión monovalente o n es 1 cuando A es un anión divalente.

En un cuarto aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula (II) según se ha definido en el tercer aspecto, que comprende:

- 30 a) hacer reaccionar glicerol con un ácido carboxílico de fórmula (III) en presencia de un agente de cloración

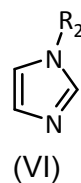
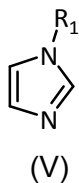


para dar un compuesto de fórmula (IV)

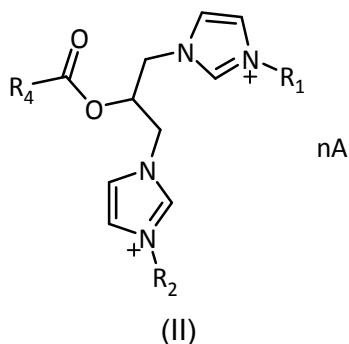


en donde R_4 es según se ha definido en el tercer aspecto,

b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (IV) con un compuesto de fórmula (V) y un compuesto de fórmula (VI),



en donde R_1 y R_2 son según se ha definido en el tercer aspecto, y cuando $\text{R}_1=\text{R}_2$ entonces los compuestos (V) y (VI) son el mismo compuesto;
para dar un compuesto de fórmula (II),

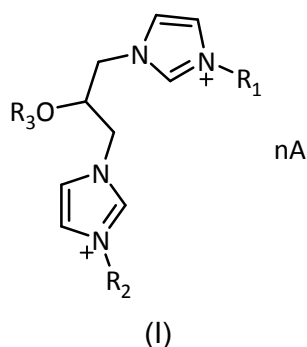


en donde R_1 , R_2 y R_4 son según se ha definido en el tercer aspecto; n es 2; y A es Cl^- ;

c) opcionalmente, tratar el compuesto de fórmula (II) con una sal de A para dar un compuesto de fórmula (II) en donde n es según se ha definido en el tercer aspecto y A es un anión monovalente o divalente según se ha definido en el tercer aspecto, y diferente de Cl^- .

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la invención se relaciona con el uso de un compuesto de fórmula (I) en el almacenamiento de energía térmica



en donde

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{12} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6 - C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_2 - C_{12} y arilo C_6 - C_{10} ;

R_3 se selecciona del grupo que consiste en H y R_4CO -;

R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{20} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6 - C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_2 - C_{20} y arilo C_6 - C_{10} ;

A es un anión monovalente o divalente; y

n es 2 cuando A es un anión monovalente o n es 1 cuando A es un anión divalente.

Los compuestos de fórmula (I), y también los compuestos de fórmula (II), descritos en el presente documento, absorben o liberan calor cuando cambian de estado sólido a líquido y viceversa. La temperatura de dichos compuestos aumenta conforme absorben el calor, cuando alcanzan la temperatura en la cual cambian de fase (su temperatura de fusión) absorben grandes cantidades de calor a una temperatura casi constante, continúan absorbiendo calor sin un aumento significativo de temperatura hasta que todo el compuesto se ha transformado a la fase líquida, finalmente, cuando la temperatura ambiente que rodea dicho material (en estado líquido) desciende, dichos compuestos se solidifican liberando su calor latente almacenado. Por tanto, entalpías de fusión y de solidificación elevadas permiten obtener materiales con gran capacidad de almacenamiento de energía. En particular, los compuestos de fórmula (I), y también los compuestos de fórmula (II) descritos más adelante, presentan entalpías de fusión superiores a 106 kJ/kg, preferiblemente entre 110 y 1000 kJ/kg, más preferiblemente entre 170 y 1000 kJ/kg. En particular, los compuestos de fórmula (I), y también los compuestos de fórmula (II) descritos más adelante, presentan entalpías de solidificación de al menos 110 kJ/kg, preferiblemente entre 150 y 370 kJ/kg. Estas características de los compuestos de fórmula (I), y también los de fórmula (II) descritos más adelante, los hace adecuados para su uso en el almacenamiento de energía térmica, en particular en el almacenamiento de energía térmica en forma de calor latente.

En el contexto de la presente invención, “alquilo” se refiere a un radical de cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que consiste en átomos de carbono e hidrógeno, que no contiene insaturaciones, que tiene el número de átomos de carbono indicados, por ejemplo de 1 a 20 átomos de carbono, de 10 a 20 átomos de carbono, de 1 a 12 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 3 a 6 átomos de carbono, y que está unido al resto de la molécula mediante un enlace sencillo. Ejemplos de alquilo son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decanilo, n-undecanilo, n-dodecanilo, n-tridecanilo, n-tetradecanilo, n-pentadecanilo, etc.

En el presente documento, “alquenilo” se refiere a un radical de cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que consiste en átomos de carbono e hidrógeno, que contiene al menos una insaturación, que tiene el número de átomos de carbono indicados, por ejemplo de 2 a 20 átomos de carbono, de 3 a 20 átomos de carbono, de 2 a 6 átomos de carbono, de 3 a 6 átomos de carbono, y que está unido al resto de la molécula mediante un enlace sencillo. Ejemplos de alquenilo son vinilo, n-propenilo, *i*-propenilo, n-butenilo, n-pentenilo, etc.

En el presente documento, “arilo” se refiere a un radical hidrocarbonado aromático que consiste en átomos de carbono e hidrógeno, que tiene el número de átomos de carbono indicados, como por ejemplo de 6 a 10 átomos de carbono, y que está unido al resto de la molécula mediante un enlace sencillo. Ejemplos de arilo son fenilo y naftilo.

Ejemplos de alquilo C_1 sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6 - C_{10} son fenilmetilo, difenilmetilo y trinaftilmetilo, entre otros. Dichos sustituyentes arilo C_6 - C_{10} pueden ser iguales o diferentes.

En el presente documento, “anión monovalente” se refiere a un anión inorgánico u orgánico con una sola carga negativa que puede formar un enlace iónico con un catión de un derivado de imidazolio. Ejemplos de aniones monovalentes son PF_6^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , BF_4^- , NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , BrO_3^- , IO_3^- , HCO_3^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- , HSO_4^- , HSO_3^- y $H_2PO_3^-$.

En el presente documento, “anión divalente” se refiere a un anión inorgánico u orgánico con dos cargas negativas que puede formar un enlace iónico con dos cationes de un derivado de imidazolio. Ejemplos de aniones divalentes son oxalato $(COO)_2^{2-}$, malonato $^-OOCCH_2COO^-$, tartrato $^-OOC-CHOH-CHOH-COO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} y HPO_3^{2-} .

En una realización preferida del uso de los compuestos de fórmula (I), R_1 y R_2 son iguales.
En una realización alternativa, R_1 y R_2 son diferentes.

5 En otra realización preferida del uso de los compuestos de fórmula (I), R_1 y R_2 son independientemente un alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{12} , preferiblemente alquilo lineal o ramificado C_1 - C_6 , preferiblemente R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en butilo, isopropilo, propilo, etilo y metilo, más preferiblemente ambos son iguales, aún más preferiblemente ambos son butilo.

10

En otra realización preferida del uso de los compuestos de fórmula (I), R_3 es H. En otra realización, R_3 es R_4CO .

En otra realización del uso de los compuestos de fórmula (I), R_3 es R_4CO y R_4 se selecciona
15 del grupo que consiste en alquilo lineal C_{10} - C_{20} , alquilo ramificado C_3 - C_6 , metilo (es decir, alquilo C_1) sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6 - C_{10} , alquenilo lineal C_2 - C_6 , naftilo y fenilo, preferiblemente del grupo que consiste en *terc*-butilo, isobutilo, isopropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, pentadecanilo, vinilo, etenilo, 1-propenilo, difenilmetilo, fenilmetilo, naftilo y fenilo, más preferiblemente del grupo que consiste en *terc*-butilo,
20 pentadecanilo, vinilo y naftilo.

En otra realización del uso de los compuestos de fórmula (I), R_3 es R_4CO y R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal C_{10} - C_{20} , alquilo ramificado C_3 - C_6 , alquenilo lineal C_2 - C_6 , naftilo y fenilo, preferiblemente del grupo que consiste en *terc*-butilo, isobutilo, isopropilo,
25 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, pentadecanilo, vinilo, etenilo, 1-propenilo, naftilo y fenilo, más preferiblemente del grupo que consiste en *terc*-butilo, pentadecanilo, vinilo y naftilo.

En una realización preferida del uso de los compuestos de fórmula (I), n es 2 y A es un anión monovalente. Preferiblemente A se selecciona del grupo que consiste en PF_6^- , Cl^- , Br^- y BF_4^- , más preferiblemente del grupo que consiste en PF_6^- y Cl^- , aún más preferiblemente A es Cl^- . La selección de Cl^- como anión monovalente A rinde compuestos con entalpías de solidificación y de fusión más elevadas.

En una realización alternativa del uso de los compuestos de fórmula (I), n es 1 y A
35 representa un anión divalente.

En una realización particular del uso de los compuestos de fórmula (I), R_1 y R_2 son independientemente un alquilo lineal o ramificado C_1-C_6 ; R_3 se selecciona del grupo que consiste en H y R_4CO- ; R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , alqueno lineal C_2-C_6 , naftilo y fenilo; n es 2 y A representa un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- y Cl^- , preferiblemente Cl^- .

En otra realización particular del uso de los compuestos de fórmula (I), R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en butilo, isopropilo, propilo, etilo y metilo; R_3 se selecciona del grupo que consiste en H y R_4CO- ; R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , alqueno lineal C_2-C_6 , naftilo y fenilo; n es 2 y A representa un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- y Cl^- , preferiblemente Cl^- .

En otra realización particular del uso de los compuestos de fórmula (I), R_1 y R_2 son butilo; R_3 se selecciona del grupo que consiste en H y R_4CO- ; R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , alqueno lineal C_2-C_6 , naftilo y fenilo; n es 2 y A representa un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- y Cl^- , preferiblemente Cl^- .

En otra realización particular del uso de los compuestos de fórmula (I), R_1 y R_2 son butilo; R_3 se selecciona del grupo que consiste en H y R_4CO- ; R_4 se selecciona del grupo que consiste en *tert*-butilo, pentadecanilo, vinilo y naftilo; n es 2 y A representa un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- y Cl^- , preferiblemente Cl^- .

En otra realización particular del uso de los compuestos de fórmula (I), R_1 y R_2 son butilo; R_3 se selecciona del grupo que consiste en H y R_4CO- ; R_4 se selecciona del grupo que consiste en *tert*-butilo, pentadecanilo, vinilo y naftilo; n es 2 y A es Cl^- .

La presente invención también se refiere a cualquier combinación de las realizaciones particulares y preferidas descritas anteriormente.

En otra realización del uso de los compuestos de fórmula (I), el compuesto de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en:

- dicloruro de 1,1'-(2-(2,2-dimetilpropanoilo)-1,3-propanodiol)bis(3-butyl-1H-imidazolio),
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-(2,2-dimetilpropanoilo)-1,3-propanodiol)bis(3-butyl-1H-imidazolio),

- dicloruro de 1,1'-(2-palmitoiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
 - di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-palmitoiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
 - dicloruro de 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
 - di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
 - 5 - dicloruro de 1,1'-(2-(1-naftoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
 - di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-(1-naftoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
 - dicloruro de 1,1'-(2-acroiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio), y
 - di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-acroiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio).
- 10 Otra realización particular de la invención está dirigida al uso de los compuestos de fórmula (II) tal como se definen en el presente documento, que representan un subgrupo de los compuestos de fórmula (I).

En particular, el uso de los compuestos de fórmula (I) y de fórmula (II) descritos en la presente invención en el almacenamiento de energía térmica se puede aplicar para la

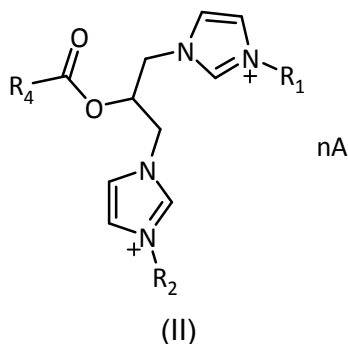
15 termostatación de confort térmico, para aplicaciones activas de calefacción y acondicionamiento interior, para agua caliente sanitaria, refrigeración solar, etc.

En otro aspecto, la presente invención se relaciona con un dispositivo de almacenamiento de energía térmica que comprende un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente, preferiblemente un dispositivo de almacenamiento de energía térmica, más preferiblemente un dispositivo de energía térmica seleccionado del grupo que consiste en

20 placas solares, paneles para paredes y techos (en construcción, que permiten estabilizar la temperatura interior). Dicho dispositivo consiste en, por ejemplo, un intercambiador de calor bitubular, de carcasa y tubos, de placas, etc. También puede consistir en un depósito/tanque

25 aislado, encamisado, con intercambiador interior, etc.

Otro aspecto de la invención se relaciona con un compuesto de fórmula (II)



en donde

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{12} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_2-C_{12} y arilo C_6-C_{10} ;

R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{20} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_3-C_{20} y arilo C_6-C_{10} ;

A es un anión monovalente o divalente; y

n es 2 cuando A es un anión monovalente o n es 1 cuando A es un anión divalente.

10 En una realización preferida de los compuestos de fórmula (II), R_1 y R_2 son iguales. En una realización alternativa, R_1 y R_2 son diferentes.

En otra realización preferida de los compuestos de fórmula (II), R_1 y R_2 son independientemente un alquilo lineal o ramificado C_1-C_{12} , preferiblemente R_1 y R_2 son independientemente un alquilo lineal o ramificado C_1-C_6 , preferiblemente R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en butilo, isopropilo, propilo, etilo y metilo, más preferiblemente ambos son iguales, aún más preferiblemente ambos son butilo.

En otra realización de los compuestos de fórmula (II), R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , metilo (es decir, alquilo C_1) sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} , alqueno lineal C_3-C_6 , naftilo y fenilo; preferiblemente del grupo que consiste en *tert*-butilo, isobutilo, isopropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1-propenilo, difenilmetilo, fenilmetilo, pentadecanilo, naftilo y fenilo, más preferiblemente del grupo que consiste en *tert*-butilo, pentadecanilo y naftilo.

25

En otra realización de los compuestos de fórmula (II), R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , naftilo y fenilo, preferiblemente del grupo que consiste en *tert*-butilo, isobutilo, isopropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, pentadecanilo, naftilo y fenilo, más preferiblemente del grupo que consiste en *tert*-butilo, pentadecanilo, vinilo y naftilo.

30

En una realización de los compuestos de fórmula (II), n es 2 y A es un anión monovalente. Preferiblemente A se selecciona del grupo que consiste en PF_6^- , Cl^- , Br^- y BF_4^- , más preferiblemente del grupo que consiste en PF_6^- y Cl^- , aún más preferiblemente A es Cl^- . La selección de Cl^- como anión monovalente A rinde compuestos con entalpías de solidificación y de fusión más elevadas.

35

En una realización alternativa de los compuestos de fórmula (II), n es 1 y A representa un anión divalente.

- 5 En una realización particular de los compuestos de fórmula (II), R_1 y R_2 son independientemente un alquilo lineal o ramificado C_1-C_6 ; R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , naftilo y fenilo; n es 2 y A representa un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- y Cl^- , preferiblemente Cl^- .

10

En otra realización particular de los compuestos de fórmula (II), R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en butilo, isopropilo, propilo, etilo y metilo; R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , naftilo y fenilo; n es 2 y A representa un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en

- 15 PF_6^- y Cl^- , preferiblemente Cl^- .

En otra realización particular de los compuestos de fórmula (II), R_1 y R_2 son butilo; R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , naftilo y fenilo; n es 2 y A representa un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en

- 20 PF_6^- y Cl^- , preferiblemente Cl^- .

En otra realización particular de los compuestos de fórmula (II), R_1 y R_2 son butilo; R_4 se selecciona del grupo que consiste en *tert*-butilo, pentadecanilo y naftilo; n es 2 y A representa un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- y Cl^- ,

- 25 preferiblemente Cl^- .

En otra realización particular de los compuestos de fórmula (II), R_1 y R_2 son butilo; R_4 se selecciona del grupo que consiste en *tert*-butilo, pentadecanilo y naftilo; n es 2 y A es Cl^- .

- 30 La presente invención también se refiere a cualquier combinación de las realizaciones particulares y preferidas descritas anteriormente.

En otra realización de los compuestos de fórmula (II), dicho compuesto se selecciona del grupo que consiste en:

- 35 - dicloruro de 1,1'-(2-(2,2-dimetilpropanoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),

- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-(2,2-dimetilpropanoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- dicloruro de 1,1'-(2-palmitoiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-palmitoiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- 5 - dicloruro de 1,1'-(2-(1-naftoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio), y
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-(1-naftoiloxi) -1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio).

Los compuestos de fórmula (II) son un subgrupo de los compuestos de fórmula (I) y, por tanto, también son adecuados para los usos descritos anteriormente respecto a los
10 compuestos de fórmula (I), es decir, en el almacenamiento de energía térmica.

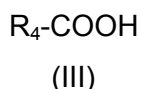
Además, en una realización particular, la presente invención también se relaciona un dispositivo de almacenamiento de energía térmica tal como se ha definido anteriormente que comprende un compuesto de fórmula (II), preferiblemente un dispositivo de
15 almacenamiento de energía térmica, más preferiblemente un dispositivo de energía térmica seleccionado del grupo que consiste en placas solares, paneles para paredes y techos (en construcción, que permiten estabilizar la temperatura interior). Dicho dispositivo consiste en, por ejemplo, un intercambiador de calor bitubular, de carcasa y tubos, de placas, etc. También puede consistir en un depósito/tanque aislado, encamisado, con intercambiador
20 interior, etc.

Los compuestos de fórmula (I) y los compuestos de fórmula (II) pueden obtenerse a partir de materias primas renovables, como por ejemplo glicerol, por ejemplo de la industria del biodiesel, y ácidos carboxílicos, por ejemplo proveniente de los mataderos.

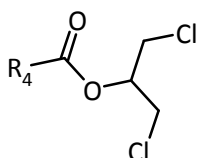
25

Por tanto, en otro aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula (II) según se ha definido anteriormente, que comprende:

- a) hacer reaccionar glicerol con un ácido carboxílico de fórmula (III) en presencia de un
30 agente de cloración

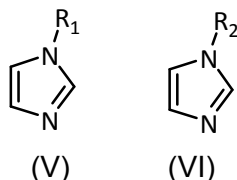


para dar un compuesto de fórmula (IV)

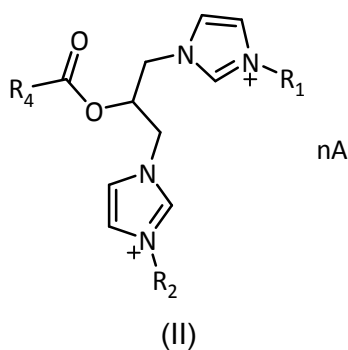


(IV)

en donde R_4 es según se ha definido anteriormente para los compuestos de fórmula (II),
 b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (IV) con un compuesto de fórmula (V) y un
 compuesto de fórmula (VI),



en donde R_1 y R_2 son según se ha definido anteriormente para los compuestos de
 fórmula (II), y cuando $R_1=R_2$ entonces los compuestos (V) y (VI) son el mismo compuesto;
 para dar un compuesto de fórmula (II),



en donde R_1 , R_2 y R_4 son según se ha definido anteriormente para los compuestos de
 fórmula (II); n es 2; y A es Cl^- ;

c) opcionalmente, tratar el compuesto de fórmula (II) con una sal de A para dar un
 compuesto de fórmula (II) en donde n es según se ha definido anteriormente para los
 compuestos de fórmula (II) y A es un anión monovalente o divalente según se ha definido
 anteriormente para los compuestos de fórmula (II) y diferente de Cl^- .

La etapa a) del procedimiento es una reacción de esterificación-cloración. Para realizar
 dicha etapa es necesario utilizar un agente de cloración. Dicho agente de cloración puede
 ser clorotrimetilsilano, una resina de intercambio iónico (Amberlyst IR120H, Purolite PD206,
 Dowex DR-G8, Purolite C150) y una sal (por ejemplo KCl o AlCl_3), una sal (por ejemplo KCl
 y AlCl_3) en presencia de ciclodextrinas o líquidos iónicos, mezclas de ácido fosfórico y CaCl_2 ,
 AlCl_3 (en particular en forma de hexahidrato, es decir $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) opcionalmente en
 presencia de ácido fosfórico, HCl gas, PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2 [Eras J. et al., *Journal of Organic*
Chemistry, 2002, 67, 8631-8634; Escriba M. et al., *Tetrahedron*, 2009, 65, 10370-10376;
 Escriba M. et al., *Waste and Biomass Valorization*, 2011, 2, 285-290; Oromi-Farrus M. et al.,
Analytical Sciences, 2008, 24, 1341-1345; Villorbina G. et al., *Tetrahedron Letters*, 2009, 50,
 2828-2830; Escriba M. et al., *RSC Advances*, 2013, 3, 8805-8810]. Preferiblemente el

agente de cloración se selecciona del grupo que consiste en clorotrimetilsilano, CaCl_2 en presencia de H_3PO_4 y AlCl_3 (en particular en forma de hexahidrato, es decir $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) opcionalmente en presencia de H_3PO_4 . Más preferiblemente el agente de cloración es clorotrimetilsilano.

5

Preferiblemente, la etapa a) se realiza mediante calefacción (por ejemplo mediante calefacción convencional o con microondas) entre 60°C y 250°C , preferiblemente entre 75°C y 95°C , más preferiblemente a 80°C , preferiblemente en ausencia de disolvente (sobre todo cuando el agente de cloración puede actuar a la vez como reactivo y disolvente, como ocurre en el caso del clorotrimetilsilano). Disolventes adecuados para esta etapa son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como por ejemplo, hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno; disolventes eutécticos, como por ejemplo mezclas de glicerol y cloruro de colina, glicerol e hidroxicolina, urea y cloruro de colina, tiourea y cloruro de colina; éteres, como por ejemplo dietil éter, dioxano, tetrahidrofurano y metiltetrahidrofurano; y disolventes halogenados como por ejemplo diclorometano, cloroformo.

10

15

El tiempo adecuado para completar la reacción de la etapa a) lo puede determinar el experto en la materia mediante procedimientos habituales como por ejemplo cromatografía de capa fina (CCF), resonancia magnética nuclear (RMN) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Dicho tiempo dependerá del sistema de calefacción utilizado. En particular, la calefacción convencional se mantiene al menos 30 h, preferiblemente al menos 40 h, más preferiblemente al menos 48 h, aún más preferiblemente entre 40 h y 50 h. La calefacción por microondas se mantiene preferiblemente 5 min, más preferiblemente 10 min, aún más preferiblemente entre 15 min y 20 min.

20

25

El compuesto de fórmula (IV) obtenido en la etapa a) se puede purificar utilizando técnicas convencionales como por ejemplo extracción, cromatografía, cristalización o destilación.

La etapa b) del procedimiento se realiza preferiblemente mediante calefacción entre 80°C y 250°C , preferiblemente entre 100°C y 120°C , más preferiblemente a 110°C , en ausencia de disolvente. El tiempo adecuado para completar la reacción lo puede determinar el experto en la materia mediante procedimientos habituales como por ejemplo cromatografía de capa fina (CCF), resonancia magnética nuclear (RMN) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). En una realización particular, la calefacción se mantiene al menos 30 h, preferiblemente al menos 40 h, más preferiblemente al menos 48 h, aún más preferiblemente entre 40 h y 50 h. Preferiblemente la reacción se realiza en atmósfera inerte,

30

35

como por ejemplo, atmósfera de argón o nitrógeno. El compuesto de fórmula (II) obtenido se puede purificar utilizando técnicas convencionales como por ejemplo precipitación, extracción, cromatografía, cristalización o destilación.

- 5 En el caso particular en que R_1 y R_2 en los compuestos de fórmula (II) son iguales, la etapa b) del procedimiento de obtención que comprende hacer reaccionar el compuesto de fórmula (IV) con un compuesto de fórmula (V) y un compuesto de fórmula (VI) que son el mismo compuesto, es decir, el compuesto de fórmula (V) y el compuesto de fórmula (VI) son idénticos ya que R_1 y R_2 son iguales. Por tanto, también puede formularse como hacer
10 reaccionar el compuesto de fórmula (IV) con un compuesto de fórmula (V), o como hacer reaccionar un compuesto de fórmula (IV) con un compuesto de fórmula (VI).

- La etapa c) del procedimiento es opcional y se realiza cuando el compuesto de fórmula (II) presenta un anión A diferente de Cl^- . La etapa c) es una reacción de intercambio de anión.
15 Dicha etapa comprende tratar el compuesto de fórmula (II) en el que A es Cl^- con una sal de A, preferiblemente una sal metálica de A, más preferiblemente una sal sodio o potasio de A, para dar un compuesto de fórmula (II), en donde A es un anión monovalente o divalente tal como se ha definido anteriormente para los compuestos de fórmula (II) diferente de Cl^- . Preferiblemente dicha etapa se realiza en solución acuosa, más preferiblemente en donde el
20 disolvente es agua. Dicha etapa se realiza preferiblemente a temperatura ambiente, es decir entre 20°C y 25°C. El tiempo adecuado para completar la reacción lo puede determinar el experto en la materia mediante procedimientos habituales como por ejemplo cromatografía de capa fina (CCF), resonancia magnética nuclear (RMN) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). En una realización particular, la reacción se mantiene entre 5 y 30 min,
25 más preferiblemente entre 5 min y 20 min, más preferiblemente 15 min. El compuesto de fórmula (II) obtenido se puede aislar utilizando técnicas convencionales como por ejemplo extracción.

- Los compuestos de fórmula (I) en donde R_1 y R_2 son independientemente un alquilo lineal o
30 ramificado C_1-C_{12} ; R_3 es R_4CO- ; R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{20} , alqueno lineal o ramificado C_2-C_{20} y arilo C_6-C_{10} ; n es 1 ó 2, tal como se ha definido para los compuestos de fórmula (I) y A representa un anión monovalente o divalente, tal como se ha definido para los compuestos de fórmula (I), también se pueden obtener mediante el procedimiento descrito anteriormente.

En el caso particular en que R_3 es H en los compuestos de fórmula (I) se puede utilizar el procedimiento descrito en Straubinger et al. (J. Organomet. Chem., 2011, 696, 687-6929, que se incorpora por referencia en el presente documento respecto a los procedimientos de síntesis descritos), que comprende hacer reaccionar el 1,3-dibromopropan-2-ol con un compuesto de fórmula (V) o fórmula (VI) según se ha descrito anteriormente dependiendo de si R_1 y R_2 son iguales o diferentes, en tetrahidrofurano, a 100°C y en un tubo de presión, para proporcionar un compuesto de fórmula (I), en donde n es 2 y A representa Br^- . La obtención de los compuestos de fórmula (I) en donde n es 1 ó 2, tal como se ha definido anteriormente para los compuestos de fórmula (I) y A representa un anión monovalente o divalente diferente de Br^- , tal como se ha definido anteriormente para los compuestos de fórmula (I), se realiza por reacción de intercambio de anión, tal como por reacción de la sal de bromuro obtenida con una sal de A tal como se describe en la etapa c) del procedimiento de obtención de los compuestos de fórmula (II), preferiblemente utilizando agua como disolvente.

Los siguientes ejemplos no limitativos pretenden ilustrar la presente invención y no deben interpretarse como limitaciones del alcance de la presente invención.

Ejemplos

Materiales y métodos

Materiales y reactivos

Los ácidos acrílico, 1-naftilcarboxílico, palmítico y píválico se obtuvieron de Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química, S.A., Madrid, España). Hexano, metanol, etanol, acetona, acetonitrilo, éter dietílico, isopropanol y diclorometano se obtuvieron de T.J. Baker (Quimega, Lleida, España). 1,3-dicloro-2-propanol, N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) y hexafluorofosfato de potasio (KPF_6) se obtuvieron de Across Organics (Barcelona, España). Hidróxido de potasio se compró a Panreac (Barcelona, España).

Glicerol crudo se obtuvo de un proveedor industrial de biodiesel que utilizaba un procedimiento de alcoholisis catalizada por álcali (Raluy, S.L, España). El glicerol crudo se neutralizó utilizando ácido sulfúrico y la mayoría del metanol residual se eliminó por destilación al vacío. Finalmente, el material restante se centrifugó a 2600g y se decantó para eliminar los sólidos en suspensión. El producto final se analizó por ^1H -RMN en

dimetilsulfóxido deuterado utilizando N,N-dimetilformamida como patrón interno. El producto obtenido fue glicerol enriquecido hasta aproximadamente el 90%.

Resonancia magnética nuclear

5

Se colocaron 20 mg de la muestra en 1.5 mL de D₂O o DMSO-d₆ en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro exterior. Los espectros unidimensionales se registraron en un espectrómetro Varian 400 AS, a 400 MHz. Los parámetros de adquisición fueron: ancho espectral 6402 Hz, el tiempo de relajación 15 s, número de espectros 128, tiempo de adquisición de 4,09 s, ancho de pulso 90 °. Los experimentos se llevaron a cabo a 25 ° C. Los espectros se adquirieron mediante transformada de Fourier y se ajustan con una función Gaussiana. Se aplicó una corrección de línea de base en todo el rango espectral.

10

Entalpías de fusión y solidificación

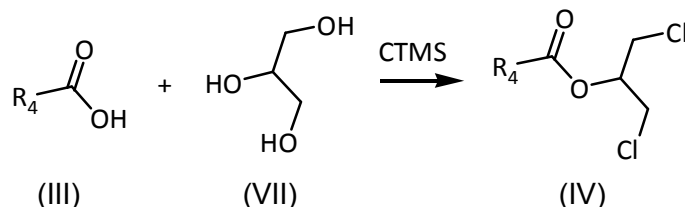
15

El equipo utilizado para la caracterización termofísicas fue un calorímetro modelo DSC-822e (Mettler-Toledo). La masa de la muestra utilizada fue de unos 15 mg por muestra. La muestra se introdujo en un crisol de aluminio de 100 µl bajo flujo de N₂ de 80 ml min⁻¹. Las medidas se realizaron en modo dinámico teniendo en cuenta la temperatura de fusión (T_m) de la muestra. Se aplicó un aumento constante de 0,5 K min⁻¹ iniciando el estudio 10 K por debajo de la T_m de material hasta llegar a 10 K por encima de ella. El software STARe de v.11.00 de Mettler-Toledo se empleó para evaluar las curvas DSC resultantes. La entalpía de cambio de fase y la temperatura se obtuvieron mediante integración de la respuesta de la señal de flujo de calor DSC.

20

25

Ejemplo 1. Procedimiento general para la síntesis de ésteres de 2-cloro-1-(clorometil)etilo (IV)



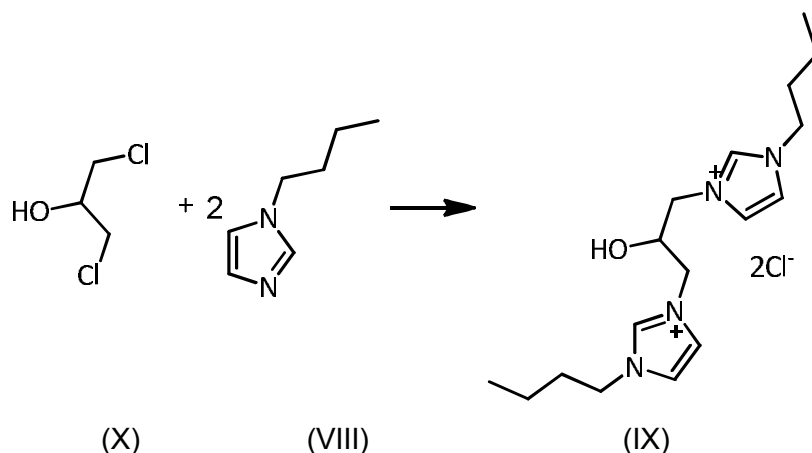
30

Se añadió ácido carboxílico (III) (1 mmol), glicerol (VII) (184 mg, 2 mmol) y clorotrimetilsilano (CTMS, 540 mg, 5 mmol) a un vial de reacción provisto con un tapón de PTFE. La mezcla se calentó a 80 °C durante 48 h. Tras enfriar, se añadió un disolvente orgánico (1 mL de un disolvente hidrocarbonado, como hexano o pentano, o un éter como éter dietílico,

tetrahidrofurano, t-butil-metil-éter o metiltetrahidrofurano) y la mezcla se lavó tres veces con agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 anhidro y el disolvente se eliminó al vacío. El residuo se purificó por cristalización (para los compuestos sólidos, empleando mezclas de etanol:disolvente hidrocarbonado o acetato de etilo:disolvente hidrocarbonado), destilación (compuestos líquidos con un punto de ebullición inferior a 90°C se purifican mediante destilación a presión atmosférica y compuestos líquidos con un punto de ebullición entre 90°C y 250°C se purifican mediante destilación al vacío) o cromatografía en columna ultrarrápida sobre gel de sílice (para aquellos compuestos que no se purifican ni por cristalización ni por destilación).

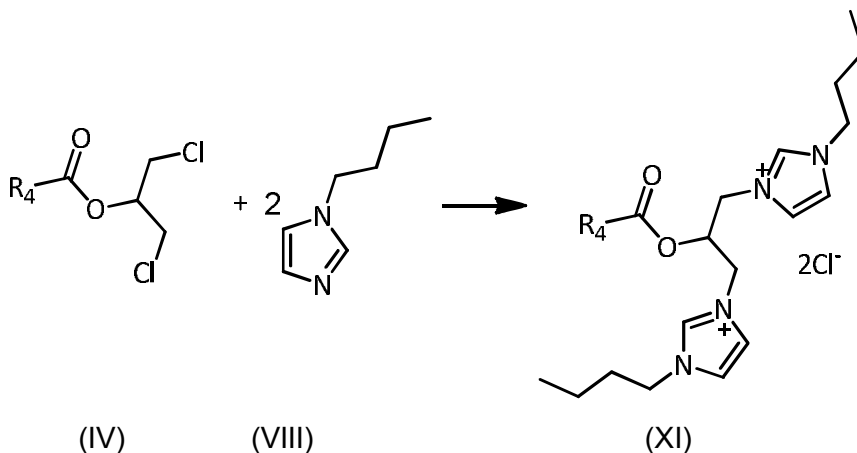
Utilizando este procedimiento se han sintetizado compuestos de fórmula (IV) en los que R_4 es $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$ y 1-naftilo.

Ejemplo 2. Procedimiento general para la síntesis de dicloruros de 1,1'-(2-hidroxipropan-1,3-diil)-bis(3-butil-1-imidazolio) (IX)



Se calentó una mezcla de éster de 1,3-dicloro-2-propanol (X) (50 mmol) y N-butylimidazol (VIII) (12,42 g, 100 mmol) a 110°C durante 48 h en un reactor tapado bajo atmósfera de argón. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se añadió acetonitrilo hasta que no precipitó más producto. El sólido blanco formado se recuperó mediante filtración y se lavó tres veces con acetonitrilo frío. Tras el secado, se recuperó un producto (IX) altamente higroscópico. ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9,40 (s, 2H), 7,85 (t, $J = 1,5$ Hz, 2H), 7,83 (t, $J = 1,6$ Hz, 2H), 6,38 (d, $J = 5,9$ Hz, 1H), 4,46 (dd, $J = 13,4, 2,4$ Hz, 2H), 4,29 – 4,19 (m, $J = 9,5, 4,4$ Hz, 1H), 4,20 – 4,12 (m, $J = 15,4, 8,0$ Hz, 6H), 1,81 – 1,68 (m, 4H), 1,29 – 1,17 (m, 4H), 0,86 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H).

Ejemplo 3. Procedimiento general para la síntesis de dicloruro de 1,1'-(2-(alquilcarboxiloxi)propan-1,3-diil)-bis(3-butil-1-imidazolio) (XI)



5

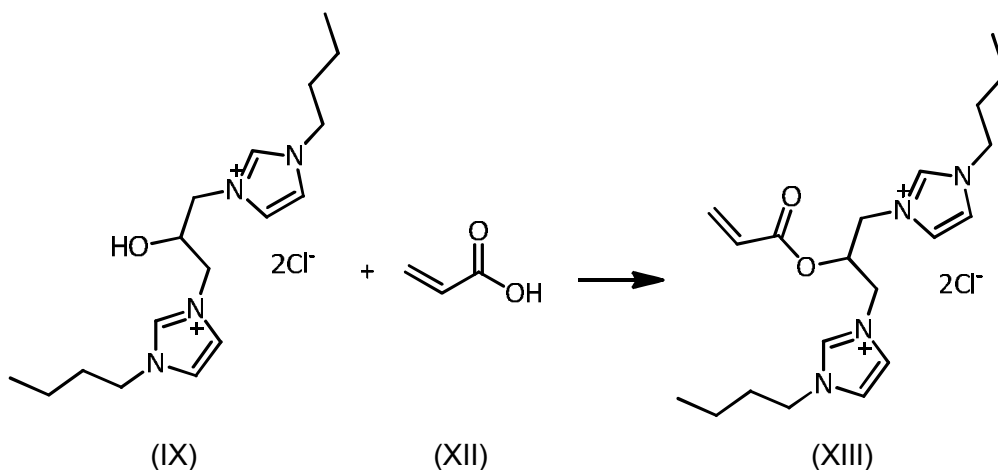
Se calentó una mezcla de un éster de 2-cloro-1-(clorometil)etilo (IV) (6,45 g, 50 mmol) y N-butylimidazol (VIII) (12,42 g, 100 mmol) a 110 °C durante 48 h en un reactor tapado bajo atmósfera de argón. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se añadió acetonitrilo hasta que no precipitó más producto. El sólido blanco formado se recuperó mediante filtración y se lavó tres veces con acetonitrilo frío. Tras el secado, se recuperó 17,36 g del compuesto (XI), altamente higroscópico.

10

Utilizando este procedimiento se han sintetizado compuestos de fórmula (XI) en los que R_4 es $(CH_3)_3C-$, $CH_3-(CH_2)_{14}-$ y 1-naftilo.

15

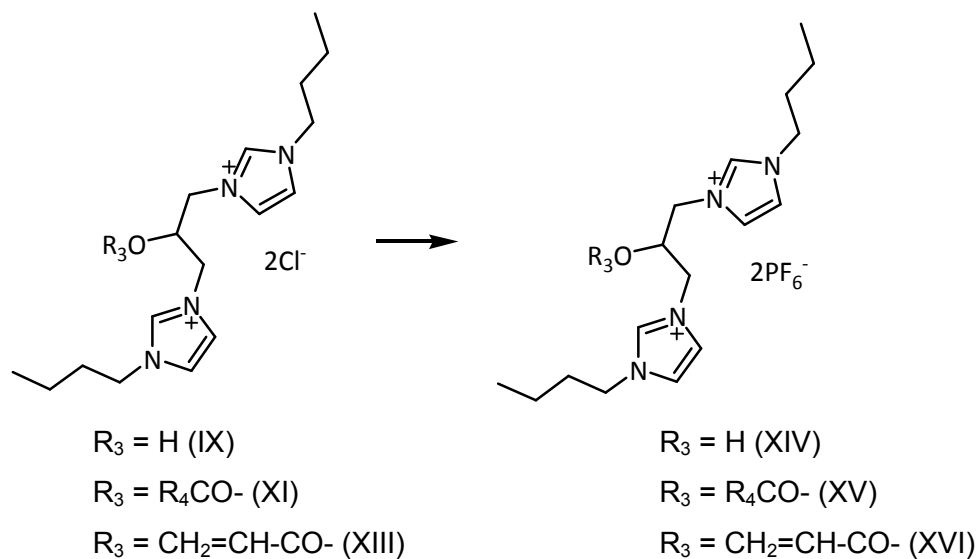
Ejemplo 4. Síntesis de dicloruro de 1,1'-(2-(acriloxi)propan-1,3-diil)-bis(3-butil-1-imidazolio) (XIII)



20

Se añadió una solución de 80 mL de diclorometano que contenía 4 g (55,5 mmol) de ácido acrílico (XII), 4,1 g (10,8 mmol) de cloruro de 1,1'-(2-hidroxipropan-1,3-diil)bis(3-butil-1-imidazolio) (IX) y 35,18 mg (0,288 mmol) de 4-dimetilaminopiridina a un balón de una boca de 250 mL equipado con un tubo de cloruro de calcio. La solución se enfrió en un baño de hielo y se añadió 6,68 g (32,4 mmol) de DCC a 0 °C durante 5 min con agitación. Tras 5 min adicionales a 0 °C, el baño de hielo se retiró y la mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente en un baño de agua. La mezcla de reacción se filtró y el precipitado se lavó con diclorometano seco (3x20 mL). Las soluciones orgánicas se combinaron y se evaporó el disolvente al vacío. Se obtuvo el compuesto (XIII). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9,55 (t, *J* = 1,5 Hz, 2H), 7,92 (t, *J* = 1,8 Hz, 2H), 7,84 (t, *J* = 1,7 Hz, 2H), 6,34 – 6,14 (m, 3H), 5,69 – 5,65 (m, 1H), 4,79 (dd, *J* = 14,4, 2,8 Hz, 2H), 4,51 (dd, *J* = 14,5, 8,3 Hz, 2H), 4,18 (t, *J* = 7,0 Hz, 4H), 1,75 – 1,66 (m, 4H), 1,22 – 1,09 (m, 4H), 0,83 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H).

Ejemplo 5. Procedimiento general para la síntesis de di(hexafluorofosfatos) de los derivados de bisimidazolio (XIV-XVI)



20

Se disolvió 2,0 mmol de un dicloruro de bisimidazolio (IX, XI, XIII) en agua (20 mL) y se añadió KPF₆ (828,3 mg, 4,5 mmol). La mezcla se agitó durante 15 min a temperatura ambiente. Se añadió entonces 20 mL de diclorometano y la mezcla se agitó suavemente. Se recuperó la fase orgánica y se secó sobre MgSO₄ anhidro. El disolvente se evaporó al vacío para rendir el di(hexafluorofosfato) de bisimidazolio correspondiente (XIV-XVI).

25

Compuesto (XIV), R₃ = H: ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9,40 (s, 2H), 7,85 (t, *J* = 1,5 Hz, 2H), 7,83 (t, *J* = 1,6 Hz, 2H), 6,38 (d, *J* = 5,9 Hz, 1H), 4,46 (dd, *J* = 13,4, 2,4 Hz, 2H), 4,29 – 4,19

(m, $J = 9,5, 4,4$ Hz, 1H), 4,20 – 4,12 (m, $J = 15,4, 8,0$ Hz, 6H), 1,81 – 1,68 (m, 4H), 1,29 – 1,17 (m, 4H), 0,86 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H).

5 Compuesto (XV) ($R_4 = (CH_3)_3C-$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10,53 (t, $J = 1,4$ Hz, 2H), 8,26 (t, $J = 1,7$ Hz, 2H), 7,22 (t, $J = 1,8$ Hz, 2H), 6,04 (tt, $J = 8,0, 3,2$ Hz, 1H), 5,10 (ddd, $J = 17,3, 14,1, 5,7$ Hz, 4H), 4,31 – 4,15 (m, 4H), 1,92 – 1,81 (m, 4H), 1,42 – 1,30 (m, 4H), 1,09 (s, $J = 2,3$ Hz, 9H), 0,94 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H).

10 Compuesto (XV) ($R_4 = CH_3-(CH_2)_{14}-$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10,53 (t, $J = 1,4$ Hz, 2H), 8,26 (t, $J = 1,7$ Hz, 2H), 7,22 (t, $J = 1,8$ Hz, 2H), 6,04 (tt, $J = 8,0, 3,2$ Hz, 1H), 5,10 (ddd, $J = 17,3, 14,1, 5,7$ Hz, 4H), 4,31 – 4,15 (m, 4H), 2,36 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 1,92 – 1,81 (m, 4H), 1,64 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,42 – 1,30 (m, 4H), 1,37 – 1,20 (m, 24H), 0,94 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H), 0,91 – 0,84 (m, 3H).

15 Compuesto (XV) ($R_4 = 1$ -naftil): 1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9,56 (s, 2H), 8,48 – 8,42 (m, $J = 6,3, 3,4$ Hz, 1H), 8,31 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 8,25 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,05 – 8,01 (m, $J = 5,9, 3,7$ Hz, 1H), 7,99 (t, $J = 1,6$ Hz, 2H), 7,82 (t, $J = 1,5$ Hz, 2H), 7,64 – 7,55 (m, 3H), 6,04 (tt, $J = 8,7, 2,8$ Hz, 1H), 4,92 (dd, $J = 14,4, 2,7$ Hz, 2H), 4,69 (dd, $J = 14,4, 8,6$ Hz, 2H), 4,12 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H), 1,61 – 1,51 (m, 4H), 1,03 – 0,92 (m, 4H), 0,59 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H).

20

Compuesto (XVI) ($R_3 = CH_2=CH-CO-$): 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9,24 (s, 2H), 7,83 (m, 2H), 7,78 (m, 2H), 6,41 (dd, $J = 17,2, 1,3$ Hz, 1H), 6,17 (dd, $J = 17,2, 10,5$ Hz, 1H), 6,02 (dd, $J = 10,5, 1,3$ Hz, 1H), 5,64–5,59 (m, 1H), 4,72–4,68 (m, 2H), 4,50–4,44 (m, 2H), 4,24 (q, $J = 7,3$ Hz, 4H), 1,90 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 1,40 (m, 4H), 0,92 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H).

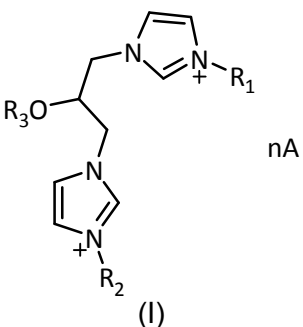
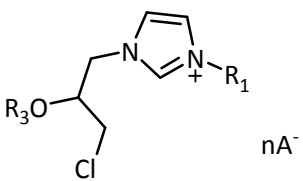
25

Ejemplo 6. Procedimiento general para la síntesis de cloruro y hexafluorofosfato de 1-(2-(aciloxi)-3-cloropropan-1-il)-3-butilimidazolio (XI)

30 Se calentó una mezcla de un éster de 2-cloro-1-(clorometil)etilo (IV) (50 mmol) y N-butilimidazol (VIII) (50 mmol) a 110 °C durante 20 h en un reactor bajo atmósfera de argón. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se añadió tolueno y se precipitó un sólido blanco con cloroformo. El compuesto deseado se recuperó mediante cromatografía en columna de gel de sílice.

35 El cambio del contraión cloruro por hexafluorofosfato se lleva a cabo mediante el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 5, con la única diferencia de usar una relación molar cloruro de monoimidazolio:hexafluorofosfato potásico 1:1,2.

Ejemplo 7. Entalpías de fusión y solidificación de las sales de bisimidazolio y comparación con sales de monoimidazolio.

Sales de bisimidazolio						
 (I)						
R ₁	R ₂	R ₃	n	A	Entalpía de fusión (kJ/kg)	Entalpía de solidificación (kJ/kg)
butilo	butilo	(CH ₃) ₃ CCO	2	Cl ⁻	500	310
butilo	butilo	(CH ₃) ₃ CCO	2	PF ₆ ⁻	200	150
butilo	butilo	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO	2	Cl ⁻	900	280
butilo	butilo	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO	2	PF ₆ ⁻	110	100
butilo	butilo	H	2	Cl ⁻	400	160
butilo	butilo	1-naftil-CO	2	Cl ⁻	350	200
butilo	butilo	1-naftil-CO	2	PF ₆ ⁻	180	180
butilo	butilo	CH ₂ =CH-CO	2	Cl ⁻	650	360
butilo	butilo	CH ₂ =CH-CO	2	PF ₆ ⁻	250	200
Sales de monoimidazolio						
						
R ₁		R ₃	n	A ⁻	Entalpía de fusión (kJ/kg)	Entalpía de solidificación (kJ/kg)
butilo		(CH ₃) ₃ CCO	1	Cl ⁻	80	50
butilo		(CH ₃) ₃ CCO	1	PF ₆ ⁻	70	50

5

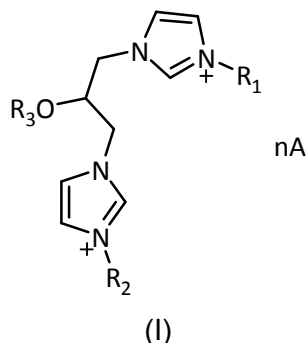
Los resultados muestran que todas las sales de bisimidazolio de fórmula (I) estudiadas presentan las entalpías de fusión de entre 110 kJ/kg y 900 kJ/kg y entalpías de solidificación entre 100 kJ/kg y 360 kJ/kg, valores que indican una importante capacidad de almacenamiento de energía térmica, capacidad en algunos casos muy superior a los actuales productos comerciales. Además, las entalpías de fusión y de solidificación de las

10

sales de bisimidazolio son mayores que las de las sales de monoimidazolio y, en consecuencia, presentan una mayor capacidad de almacenamiento de energía.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de fórmula (I) en el almacenamiento de energía térmica



en donde

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{12} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6 - C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_2 - C_{12} y arilo C_6 - C_{10} ;

R_3 se selecciona del grupo que consiste en H y R_4CO -;

R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{20} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6 - C_{10} ; alqueno lineal o ramificado C_2 - C_{20} y arilo C_6 - C_{10} ;

A es un anión monovalente o divalente; y

n es 2 cuando A es un anión monovalente o n es 1 cuando A es un anión divalente.

2. Uso según la reivindicación 1, en donde R_1 y R_2 son independientemente un alquilo lineal o ramificado C_1 - C_6 .

3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde R_1 y R_2 son iguales.

4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R_1 y R_2 son butilo.

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R_3 es H.

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R_3 es R_4CO y R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal C_{10} - C_{20} , alquilo ramificado C_3 - C_6 , alqueno lineal C_2 - C_6 , naftilo y fenilo.

7. Uso según la reivindicación 6, en donde R_4 se selecciona del grupo que consiste en *terc*-butilo, pentadecanilo, vinilo y naftilo.

8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde A es un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- , Cl^- , Br^- y BF_4^- .

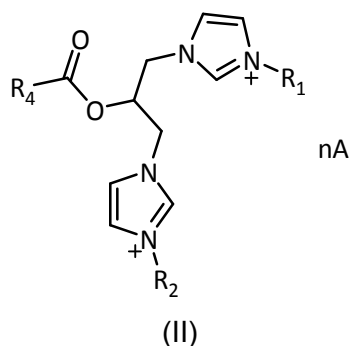
9. Uso según la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en:

- dicloruro de 1,1'-(2-(2,2-dimetilpropanoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-(2,2-dimetilpropanoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- dicloruro de 1,1'-(2-palmitoiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-palmitoiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- dicloruro de 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- dicloruro de 1,1'-(2-(1-naftoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-(1-naftoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- dicloruro de 1,1'-(2-acroiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio), y
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-acroiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio).

10. Dispositivo de almacenamiento de energía térmica, que comprende un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Dispositivo de almacenamiento de energía térmica según la reivindicación 10, en donde el dispositivo se selecciona del grupo que consiste en placas solares, paneles para paredes y techos.

12. Compuesto de fórmula (II)



en donde

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{12} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} ; alquenilo lineal o ramificado C_2-C_{12} y arilo C_6-C_{10} ;

R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{20} , en donde el alquilo C_1 está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos arilo C_6-C_{10} ; alquenilo lineal o ramificado C_3-C_{20} y arilo C_6-C_{10} ;

A es un anión monovalente o divalente; y

n es 2 cuando A es un anión monovalente o n es 1 cuando A es un anión divalente.

13. Compuesto de fórmula (II) según la reivindicación 12, en donde R_1 y R_2 son independientemente un alquilo lineal o ramificado C_1-C_6 .

14. Compuesto de fórmula (II) según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en donde R_1 y R_2 son iguales.

15. Compuesto de fórmula (II) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde R_1 y R_2 son butilo.

16. Compuesto de fórmula (II) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal $C_{10}-C_{20}$, alquilo ramificado C_3-C_6 , naftilo y fenilo.

17. Compuesto de fórmula (II) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en donde R_4 se selecciona del grupo que consiste en *terc*-butilo, pentadecanilo y naftilo.

18. Compuesto de fórmula (II) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, en donde A es un anión monovalente seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- , Cl^- , Br^- y BF_4^- .

19. Compuesto de fórmula (II) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en:

- dicloruro de 1,1'-(2-(2,2-dimetilpropanoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-(2,2-dimetilpropanoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- dicloruro de 1,1'-(2-palmitoiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-palmitoiloxi-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio),
- dicloruro de 1,1'-(2-(1-naftoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio), y

- di(hexafluoruro) de 1,1'-(2-(1-naftoiloxi)-1,3-propanodiil)bis(3-butil-1H-imidazolio).

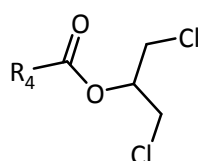
20. Procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula (II) según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19 que comprende:

5 a) hacer reaccionar glicerol con un ácido carboxílico de fórmula (III) en presencia de un agente de cloración



(III)

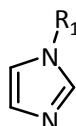
para dar un compuesto de fórmula (IV)



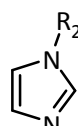
(IV)

en donde R_4 es según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 12, 16 y 17,

15 b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (IV) con un compuesto de fórmula (V) y un compuesto de fórmula (VI),



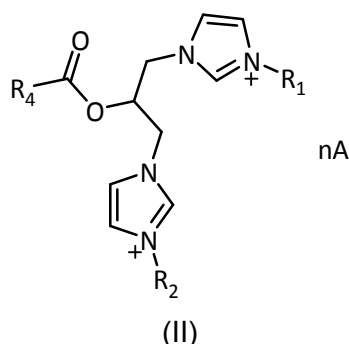
(V)



(VI)

en donde R_1 y R_2 son según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, y cuando $R_1=R_2$ entonces los compuestos (V) y (VI) son el mismo compuesto;

20 para dar un compuesto de fórmula (II),



(II)

en donde R_1 , R_2 y R_4 son según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17; n es 2; y A es Cl^- ;

25 c) opcionalmente, tratar el compuesto de fórmula (II) con una sal de A para dar un compuesto de fórmula (II) en donde A es un anión monovalente o divalente según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 18 y diferente de Cl^- .

21. Procedimiento según la reivindicación 20, en donde el agente de cloración de la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en clorotrimetilsilano, CaCl_2 en presencia de H_3PO_4 , y AlCl_3 opcionalmente en presencia de H_3PO_4 .



- ②① N.º solicitud: 201531615
②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.11.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	E. YARA-VARON et al., "Entrapment in polymeric material of resting cells of <i>Aspergillus flavus</i> with lipase activity. Application to the synthesis of ethyl laurate", RSC Advances, 2014, vol. 4, nº 72, páginas 38418-38424, ver Esquema 1 y página 38422, Apartado 3.3.	12-15,18,21,22
X	JP 2006076921 A (NOF CORP., UNIV. TOKYO AGRICULTURE) 23.03.2006, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 28.04.2016]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200626, N° de acceso: 2006-244941.	12-14,18,21,22
A	KR 20140040951 A (LOTTE CHEMICAL CORP.) 04.04.2014, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 28.04.2016]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 201431, N° de acceso: 2014-G76569, ver compuesto 5.	1,5
A	D. R. MACFARLANE et al., "Energy applications of ionic liquids", Energy & Environmental Science, 2014, vol. 7, páginas 232-250, ver Apartado 9, páginas 244-245.	1-21
A	Z. ZHANG et al., "Synthesis and characterization of functionalized ionic liquids for thermal storage", Energy & Fuels, 2014, vol. 28, nº 4, páginas 2802-2810.	1-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
06.05.2016

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D403/02 (2006.01)**C07D233/04** (2006.01)**C09K5/00** (2006.01)**C09K5/06** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, C09K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, BD-TXT, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.05.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11,16,17,19-21	SI
	Reivindicaciones 12-15,18	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-11,16,17,19	SI
	Reivindicaciones 12-15,18,20,21	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	E. YARA-VARON et al., RSC Adv., 2014, vol. 4, nº 72, pp. 38418-38424	2014
D02	JP 2006076921 A (NOF CORP., UNIV. TOKYO AGRICULTURE)	23.03.2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención se refiere al uso de los compuestos de fórmula general (I) para el almacenamiento de energía térmica (reivindicaciones 1-9) y los dispositivos de almacenamiento de energía térmica que comprenden dichos compuestos (reivindicaciones 10,11). La invención también se refiere a los compuestos de fórmula general (II), derivados sintéticos de los compuestos de fórmula (I) (reivindicaciones 12-19), y su procedimiento de obtención (reivindicaciones 20,21).

El documento D01 divulga un procedimiento de inmovilización de células en un soporte polimérico que actúan como biocatalizador para la síntesis de laurato de etilo. El proceso se lleva a cabo mediante polimerización *in situ* de varios monómeros acrilato y un líquido iónico polimerizable IL-HPF, 1,1'-(2-acriloiloxi)-1,3-propanodiol-bis-(3-butil-1H-imidazolio) hexafluorofosfato. El compuesto IL-HPF (ver página 38419, Esquema 1) se obtiene utilizando una secuencia de síntesis a partir de 1,3-dicloro-2-propanol y N-butilimidazol, lo que permite obtener el cloruro de 1,1'-(2-hidroxi-1,3-propanodiol)-bis-(3-butil-1H-imidazolio) que a continuación se somete a esterificación con ácido acrílico en presencia de 4-dimetilaminopiridina y dicitclohexilcarbodiimida para llegar al compuesto dicloruro de 1,1'-(2-acriloiloxi)-1,3-propanodiol-bis-(3-butil-1H-imidazolio). Una etapa final de sustitución del anión cloruro por hexafluorofosfato permite obtener el compuesto di(hexafluorofosfato) de 1,1'-(2-acriloiloxi)-1,3-propanodiol-bis-(3-butil-1H-imidazolio) (ver Apartado 3.3, página 38422).

El compuesto IL-HPF divulgado en D01 es idéntico al definido en los compuestos de fórmula II de la invención cuando $R^1, R^2 = n$ -butilo, $R^4 =$ alqueno, $A = PF_6^-$, $n=2$.

El documento D02 divulga una sal de imidazolio polimerizable de fórmula general (1) con aplicación para dispositivos electroquímicos como baterías de litio, pilas de combustible, condensadores y células solares. En particular, se divulga el compuesto 1,1'-(2-acriloiloxi)-1,3-propanodiol-bis-(3-etil-1H-imidazolio) bis(trifluorometanosulfonil)imida (ver compuesto 4, Esquema 1). Este compuesto es idéntico al definido en los compuestos de fórmula II de la invención cuando $R^1, R^2 =$ etilo, $R^4 =$ alqueno, $A = TSF^-$, $n=2$, y se sintetiza siguiendo el mismo esquema de síntesis recogido en el documento D01, en este caso a partir de N-etilimidazol y 1,3-dibromo-2-propanol (ver Resumen).

En consecuencia, se considera que el objeto de la invención definido en las reivindicaciones 12-15,18 no presenta novedad ni actividad inventiva a la vista de lo divulgado en los documentos D01 y D02, por lo que no cumple los requisitos recogidos en los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

Respecto al procedimiento de obtención de los compuestos de fórmula (II), recogido en las reivindicaciones 20,21, se considera que la reacción de glicerol con un ácido carboxílico en presencia de un agente de cloración seguido de reacción con un imidazol N-sustituido es una alternativa de síntesis que el experto en la materia consideraría sin ejercicio de esfuerzo inventivo como alternativa al procedimiento divulgado en D01 y D02 con objeto de conseguir la síntesis de los compuestos de fórmula (II), sobre todo teniendo en cuenta que el procedimiento divulgado tanto en D01 como en D02 permite obtener dichos compuestos con un elevado rendimiento.

Por lo tanto, se considera que la invención definida en las reivindicaciones 20 y 21 no presenta actividad inventiva a la vista de lo divulgado en los documentos D01 y D02, por lo que no cumple los requisitos recogidos en el artículo 8.1 LP 11/1986.

Ninguno de los documentos D01-D05, tomado solo o en combinación con otro, revela ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones 1-9 que se refieren al uso de los compuestos de fórmula general (I) para el almacenamiento de energía térmica o hacia un dispositivo de almacenamiento de energía térmica que comprenda dichos compuestos tal como se recoge en las reivindicaciones 10-11. Tampoco los documentos D01-D05 revelan ni contienen sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones 16-17,19, que se refieren a compuestos de fórmula (II) en los que específicamente $R^1, R^2 =$ butilo y $R^4 =$ alquilo $C_{10}-C_{20}$, naftilo, fenilo.

Consecuentemente, se considera que la invención tal como está definida en las reivindicaciones 1-11,16,17,19 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.