

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 778**

51 Int. Cl.:

C07F 9/40 (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: **22.08.2014 PCT/EP2014/067936**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15025045**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2014 E 14753273 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 3036246**

54 Título: **Compuestos fluorados que pueden usarse como disolvente orgánico para sales de litio**

30 Prioridad:

23.08.2013 FR 1358152

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR;
ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE
MONTPELLIER (33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**GALIANO, HERVÉ;
CADRA, STÉPHANE;
PIERRE, NATHALIE;
AMEDURI, BRUNO y
ALAAEDDINE, ALI**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 623 778 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

Compuestos fluorados que pueden usarse como disolvente orgánico para sales de litio

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a compuestos fluorados, a su procedimiento de preparación así como a su uso como disolventes adecuados, en particular, para permitir la disolución de sales de litio.

10 Por tanto, resulta totalmente natural que estos compuestos pueden encontrar aplicación en el campo de los electrolitos, y concretamente de los electrolitos destinados a formar parte de la constitución de las baterías de litio.

15 Las baterías de litio son particularmente interesantes para los campos en los que la autonomía es un criterio primordial, tal como es el caso en los campos de la informática, del vídeo, de la telefonía móvil, de los transportes tales como los vehículos eléctricos, los vehículos híbridos o incluso campos médicos, espaciales, de la microelectrónica.

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

Más precisamente, la reacción que origina la producción de corriente (es decir, cuando la batería está en modo de descarga) pone en juego la transferencia, por medio de un electrolito conductor de iones de litio, de cationes de litio procedentes de un electrodo negativo que se intercalan en la red aceptora del electrodo positivo, mientras que electrones procedentes de la reacción en el electrodo negativo alimentan el circuito exterior, al que están conectados los electrodos positivo y negativo.

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

30 En la actualidad, los disolventes orgánicos usados para garantizar esta función son de manera clásica disolventes de carbonatos, tales como carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo.

35 También se describen, en el documento WO 2011/051275, disolventes de electrolito que pueden usarse en baterías de litio-azufre y, más específicamente, compuestos de fosfonatos sustituidos con fluoro como alternativa viable de una larga lista de otros tipos de compuestos. Más precisamente, compuestos de fosfonatos sustituidos con fluoro específicos descritos en este documento son los de la página 9, líneas 19-26, los cuales responden a la siguiente fórmula general:



en la que:

45 - R es un grupo alquilo C₁ a C₄; un grupo alquilo C₁ a C₄, sustituido con al menos un átomo de flúor o un grupo alcoxilo C₂ a C₄ sustituido con fluoro;

- R¹ y R², idénticos o diferentes, representan grupos alcoxilo C₂ a C₄ sustituidos con al menos un átomo de flúor.

50 En particular, ejemplos de tales compuestos son el bis-(2,2,2-trifluoroetil)fosfonato de metilo de fórmula CH₃-PO(OCH₂CF₃), el bis-(2,2,2-trifluoroetil)fosfonato de etilo de fórmula CH₃-CH₂-PO(OCH₂CF₃)₂.

Los inventores de la presente invención se propusieron poner a punto nuevos compuestos que presentaran las siguientes características:

55 - una capacidad para disolver fácilmente las sales de litio;

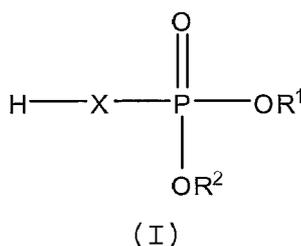
- una buena estabilidad electroquímica;

- una buena inercia térmica y química; y

60 - una capacidad para disminuir la inflamabilidad de los electrolitos en los que se incorporan.

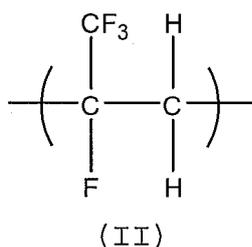
Descripción de la invención

65 Por tanto, la invención se refiere a compuestos fluorados de la siguiente fórmula (I):



en la que:

- 5 *X corresponde a un motivo de la siguiente fórmula (II):

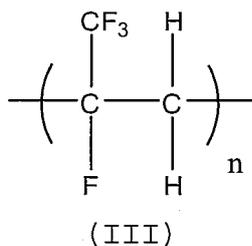


o a una cadena de dicho motivo de fórmula (II),

- 10 *R¹ y R² representan, independientemente uno de otro, un grupo alquilo.

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

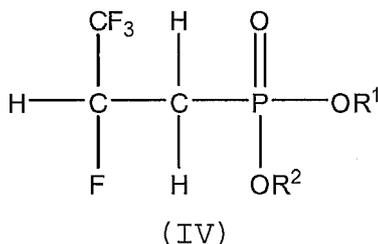
- 15 Por grupo alquilo se entiende, de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo alquilo, lineal o ramificado, de fórmula -C_nH_{2n+1}, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo ir este número de 1 a 5. En particular, puede tratarse de un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo y un grupo neopentilo.
- 20 Por cadena de dicho motivo de fórmula (II) se entiende el hecho de que dicho motivo se repite varias veces, de manera que se forma un grupo que forma un puente entre el átomo de hidrógeno y el grupo -P(O)(OR¹)(OR²), pudiendo, por tanto, dicho grupo que forma puente representarse por la siguiente fórmula (III):



- 25 correspondiendo n al número de repeticiones del motivo entre paréntesis, siendo n un número entero superior a 1.

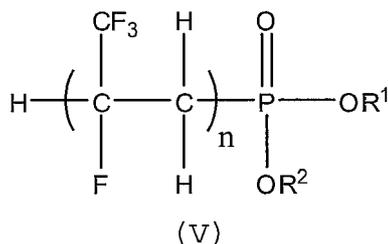
Para evitar cualquier ambigüedad se precisa finalmente, de manera más explícita, que:

- 30 - cuando X corresponde a un motivo de fórmula (II), los compuestos de la invención pueden representarse por la siguiente fórmula química (IV):



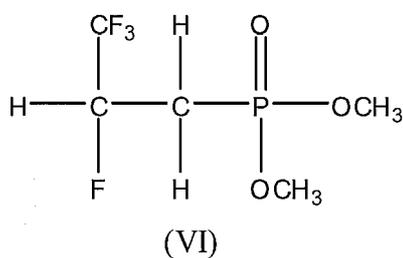
- 35 - cuando X corresponde a una cadena de dicho motivo de fórmula (II), los compuestos de la invención pueden

representarse por la siguiente fórmula química (V):

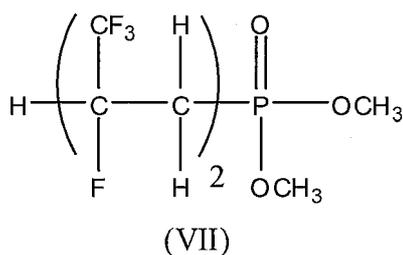


- 5 correspondiendo n al número de repeticiones del motivo entre paréntesis, siendo n superior a 1, por ejemplo, pudiendo ir hasta 10 y más precisamente pudiendo ir de 2 a 4.

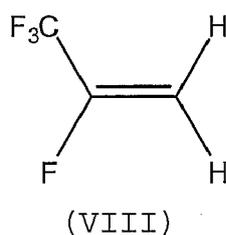
Compuestos específicos según la invención son aquellos que responden a las siguientes fórmulas (VI) y (VII):



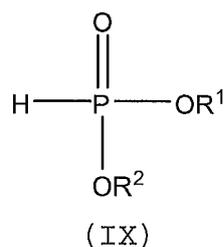
10



- 15 Los compuestos fluorados de la invención pueden prepararse mediante la puesta en práctica de un procedimiento que comprende una etapa de puesta en contacto, en presencia de un iniciador de radicales libres, de un monómero de la siguiente fórmula (VIII):



- 20 y de un compuesto fosfito de dialquilo de la siguiente fórmula (IX):



- 25 en la que R¹ a R² son tal como se definieron anteriormente.

El iniciador de radicales libres puede definirse como un compuesto que tiene la capacidad de descomponerse térmicamente generando radicales libres. Los radicales libres así formados van a combinarse con una especie

reactiva presente en la mezcla de reacción, tal como el compuesto de fórmula (IX) definida anteriormente. Esta combinación va a generar una nueva entidad radicalaria fosfonada, que va a asociarse, a su vez, con una nueva especie reactiva, en este caso el monómero de fórmula (VIII). Esta asociación va a generar una nueva entidad radicalaria que va a combinarse de nuevo con un monómero de fórmula (VIII), manteniendo así una reacción en cadena hasta el agotamiento de todas las entidades reactivas presentes en la mezcla de reacción.

Un iniciador de radicales libres eficaz en el contexto de este procedimiento puede elegirse de los derivados peróxidos, tales como el di-terc-butilperóxido, el peróxido de benzoilo, el peróxido de terc-butilo, el 2,5-di-terc-butildimetilperóxido de hidrógeno.

El iniciador de radicales libres también puede elegirse de los derivados de persulfatos, los derivados de percarbonatos, los peroxidocarbonatos.

La etapa de puesta en contacto se realiza, preferiblemente, en presencia de un disolvente polar aprótico, adecuado para solubilizar los diferentes constituyentes de la mezcla de reacción, disolvente que puede elegirse de los siguientes disolventes:

- dimetilformamida (representada por la abreviatura DMF);

- un compuesto de nitrilo, tal como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo e isovaleronitrilo;

- un compuesto hidrocarbonado cíclico o acíclico, tal como pentano, hexano, ciclohexano y heptano;

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

- un compuesto de éter cíclico, tal como tetrahidrofurano (representado por la abreviatura THF) y 2-metiltetrahidrofurano;

- un compuesto de pirrolidona, tal como N-metil-2-pirrolidona, N-etilpirrolidona;

- carbonato de dimetilo; y

- las mezclas de los mismos.

En el caso en el que el o los monómeros usados se presentan en forma gaseosa y que la etapa de puesta en contacto se realiza a presión, ésta puede ponerse en práctica en un autoclave.

Para los compuestos de fosfitos de la siguiente fórmula (IX), R^1 y R^2 pueden corresponder a un grupo metilo, en cuyo caso el compuesto es el fosfito de dimetilo (también denominado hidrogenofosfonato de dimetilo). R^1 y R^2 también pueden corresponder a un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo, un grupo neopentilo.

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 de aislamiento en una destilación fraccionada de la mezcla de reacción.

Los compuestos según la invención presentan propiedades particulares, tales como una temperatura de fusión inferior a la ambiente (por ejemplo, inferior a 0°C), una capacidad para disociar las entidades iónicas (debido concretamente a una constante dieléctrica que puede ser superior a 20) y una inercia química con respecto a las sales de litio.

Por tanto, resulta totalmente natural que encuentran su aplicación como disolvente orgánico para al menos una sal de litio, pudiendo este disolvente orgánico formar parte de la constitución de un electrolito que comprende al menos una sal de litio destinado a una batería de litio.

Así, la invención también se refiere a:

- el uso de un compuesto fluorado tal como se definió anteriormente como disolvente orgánico de al menos una sal de litio;

- una composición, más específicamente una composición líquida, que puede ser un electrolito conductor de iones de litio, que comprende al menos un compuesto fluorado tal como se definió anteriormente y al menos una sal de litio; y

- una batería de litio que comprende al menos una celda electroquímica que comprende un electrolito tal como se

- acetonitrilo (80 g).

5 Una vez añadidos estos reactivos, se enfría el autoclave a -20°C mediante inmersión en una mezcla de acetona y de nitrógeno líquido, después se introduce el 1,1,1,2-tetrafluoroprop-2-eno (30 g; 0,260 mol).

10 A continuación, se calienta progresivamente el autoclave hasta 140°C y se registra la evolución de la presión y de la temperatura. A lo largo de la reacción, se observa un aumento de la presión en el interior del reactor (hasta 12 bar). La temperatura alcanza 151°C . Una hora después de la reacción exotérmica, la presión disminuyó hasta 3 bar para una temperatura mantenida a 140°C . A continuación, se enfría el autoclave (mediante inmersión durante 30 minutos en un baño de hielo), después se desgasifica. Tras abrir el autoclave se recoge el residuo líquido.

15 A continuación, se somete la mezcla de reacción en bruto a una destilación fraccionada a vacío ($0,08\text{ mbar}$), con el fin de separar los diferentes productos de la reacción en función de su punto de ebullición. Así, los compuestos que presentan la masa molar más importante presentarán el punto de ebullición más elevado. A continuación vuelve a destilarse cada fracción aislada para conducir al producto puro.

20 Los productos aislados se presentan en forma de líquidos incoloros. Se trata del monoadducto 2,3,3,3-tetrafluoropropilfosfonato de dimetilo (denominado a continuación compuesto de fórmula (VI)) y del diadducto 2,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)pentilfosfonato de dimetilo (denominado a continuación compuesto de fórmula (VII)).

El compuesto de fórmula (VI) se recuperó a un nivel de 4,2 g (es decir, el 7% de rendimiento).

25 Se analizó respectivamente mediante ^1H -RMN (CDCl_3) y mediante ^{31}P -RMN (CDCl_3).

El espectro de ^1H -RMN (CDCl_3) del compuesto 4 presenta tres señales:

30 - un multiplete situado a 2,0-2,5 ppm atribuido a los dos hidrógenos del metileno central;

- un multiplete situado a 3,7 ppm atribuido a los seis hidrógenos de los dos grupos metoxilo terminales;

35 - un doblete de multipletes a 4,9-5,1 ppm que presenta una constante de acoplamiento de 50 Hz y que corresponde al hidrógeno terminal.

El espectro de ^{31}P -RMN (CDCl_3) presenta una única señal a 25,4 ppm en forma de un triplete con una constante de acoplamiento $J_{\text{PF}}=30\text{ Hz}$.

40 El compuesto de fórmula (VII) se recuperó a un nivel de 6 g (es decir, el 13,6 % de rendimiento).

Se analizó respectivamente mediante ^1H -RMN (CDCl_3) y ^{13}C -RMN (CDCl_3).

El espectro de ^1H -RMN (CDCl_3) del compuesto 4 presenta tres señales:

45 - un multiplete situado a 2,2-2,9 ppm atribuido a los cuatro hidrógenos de los dos grupos metileno;

- un multiplete situado a 3,7 ppm atribuido a los seis hidrógenos de los dos grupos metoxilo terminales;

50 - un triplete de multipletes a 5,0-5,1 ppm que presenta una constante de acoplamiento de 35 Hz y que corresponde al hidrógeno terminal.

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

55 EJEMPLO 2

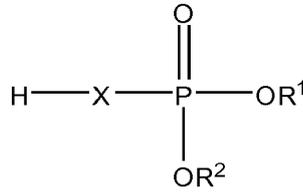
60 Con el fin de evaluar el interés de los compuestos de la invención para una aplicación en electrolitos, se determinaron diferentes propiedades fisicoquímicas. Se evaluaron sus puntos de fusión (con y sin LiPF_6), sus constantes dieléctricas y sus compatibilidades con respecto a la sal LiPF_6 y se presentan en la siguiente tabla. Por compatibilidad con respecto a LiPF_6 se entiende que el compuesto de la invención debe solubilizar perfectamente la sal de litio, cuando se introduce hasta una concentración de 1 mol/l (es decir, 1 M) y que la coloración de la disolución generada no evoluciona en el tiempo, es decir, permanece clara durante 24 horas a temperatura ambiente. Se precisa que un disolvente de interés para un electrolito debe ser a la vez compatible con respecto a la sal conductora (en este caso, LiPF_6), debe presentar una constante dieléctrica superior a 20 y una temperatura de fusión inferior a la ambiente.

ES 2 623 778 T3

	Compuesto de fórmula (VI)	Compuesto de fórmula (VII)
Constante dieléctrica	25,9	21,6
Punto de fusión	< -80°C	< -80°C
Compatibilidad con LiPF ₆	Compatible	Compatible
Punto de fusión (LiPF ₆ 1 M)	< -80°C	-75,3°C

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la siguiente fórmula (I):



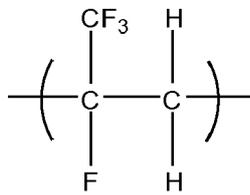
5

(I)

en la que:

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

10



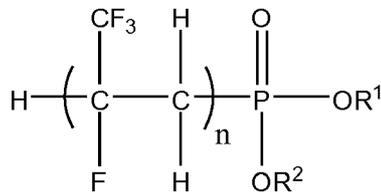
(II)

o a una cadena de dicho motivo de fórmula (II),

15

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

2. Compuesto según la reivindicación 1, que responde a la siguiente fórmula (V):



(V)

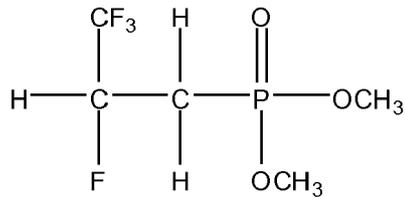
20

correspondiendo n al número de repeticiones del motivo entre paréntesis, siendo n superior a 1.

3. Compuesto según la reivindicación 2, en el que n es un número entero que va de 2 a 4.

25

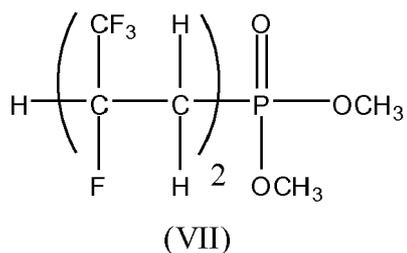
4. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que responde a la siguiente fórmula (VI):



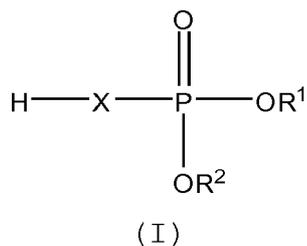
(VI)

30

5. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que responde a la siguiente fórmula (VII):



6. Procedimiento de preparación de un compuesto fluorado de la siguiente fórmula (I):

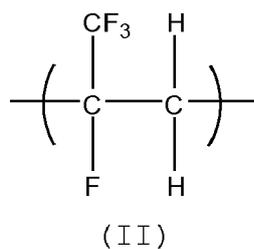


5

en la que:

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

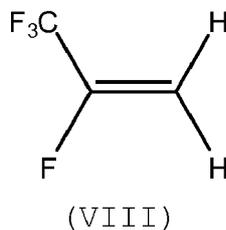
10



o a una cadena de dicho motivo de fórmula (II),

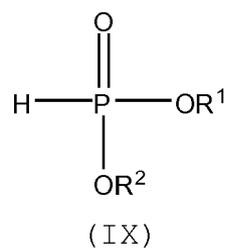
15 *R¹ y R² representan, independientemente uno de otro, un grupo alquilo,

procedimiento que comprende una etapa de puesta en contacto, en presencia de un iniciador de radicales libres, de un monómero de la siguiente fórmula (VIII):



20

y de un compuesto fosfito de dialquilo de la siguiente fórmula (IX):



25

en la que R¹ a R² son tal como se definieron anteriormente.

7. Uso de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como disolvente orgánico de al menos una sal de litio.
- 5 8. Composición que comprende al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y al menos una sal de litio.
9. Composición según la reivindicación 8, que es un electrolito conductor de iones de litio.
- 10 10. Batería de litio que comprende al menos una celda electroquímica que comprende un electrolito según la reivindicación 9 dispuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.