

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成23年4月21日(2011.4.21)

【公表番号】特表2003-515584(P2003-515584A)

【公表日】平成15年5月7日(2003.5.7)

【出願番号】特願2001-541861(P2001-541861)

【国際特許分類】

C 07 F 1/04 (2006.01)  
C 07 F 3/04 (2006.01)  
C 08 F 16/30 (2006.01)

【F I】

C 07 F 1/04  
C 07 F 3/04  
C 08 F 16/30

【誤訳訂正書】

【提出日】平成23年2月23日(2011.2.23)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】特許請求の範囲

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体分散液または溶液中において、

式

$(R^2SO_2NM_b)_{3-b}M^c$

[式中、 $R^2$ はアリ-ル、フルオロ-アリ-ル、または $XCF_2$ -であり、但し $X$ はH、ハロゲン、炭素数1-10の、随時1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、 $M^c$ はアルカリ土類金属であり、 $b = 1$ または $2$ 、 $c = 0$ または $1$ であり、 $M$ は $b$ が $1$ で $c = 0$ の場合アルカリ土類または $b$ が $2$ で $c = 0$ の場合アルカリ金属であり、そして $M$ は $b = 1$ で $c = 1$ の時アルカリ金属である]

で表されるスルホニルアミド塩を含んでなる組成物を、

式

$R^1(SO_2F)_m$

[式中、 $m = 1$ または $2$ であり、 $m = 1$ の時 $R^1$ は1つもしくはそれ以上のエーテル酸素または第三級アミノで置換されてもよい、炭素数1-12個の、フッ素化又は非フッ素化された飽和又は不飽和ヒドロカルビル基であり(但し、 $R^1$ は、パ-フルオロオレフィンではない)、或いは $m = 2$ の時 $R^1$ は炭素数1-12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和の、パ-フルオロアルキレンを除くヒドロカルビル基である]

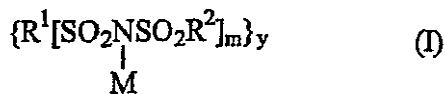
で表される非ポリマ-のスルホニルフルオリド組成物と、または式

- [CZ<sub>2</sub>CZ(R<sup>3</sup>(SO<sub>2</sub>F))]-

[式中、 $R^3$ はオキシアルキレンまたはフルオロオキシアルキレンを含み、フッ素化または非フッ素化アルキレンからなる群から選択される2価の基であり、そして各Zは独立に水素またはハロゲンであり且つ同一である必要がない]

で表されるモノマ-単位を含んでなるポリマ-のスルホニルフルオリド組成物と接觸させ、これらを反応せしめて、式

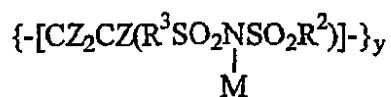
【化1】



[式中、R<sup>2</sup>はアリ-ル、フルオロ-アリ-ル、またはXCF<sup>2</sup>-であり、但しXはH、ハロゲン、炭素数1-10の、1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されてもよいフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、y=1または2であり、yが1または2であるとき、それぞれ、Mはアルカリまたはアルカリ土類金属であり、m=1または2で、但しm=1の時R<sup>1</sup>は、1つもしくはそれ以上のエーテル酸素または第三級アミノで置換されてもよい、炭素数1-12の、フッ素化または非フッ素化飽和または不飽和ヒドロカルビル基であり（但し、R<sup>1</sup>は、パーフルオロオレフィンではない）、或いはm=2の時R<sup>1</sup>は炭素数1-12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和のパ-フルオロアルキレンを除くヒドロカルビレン基であり、なおy=2及びm=2の時Mはアルカリ及びアルカリ土類金属の組合せを表してよい]

で表される非ポリマ-のイミド組成物、または択一的に式

【化2】



[式中、y=1または2、R<sup>3</sup>はオキシアルキレンまたはフルオロオキシアルキレンを含み、フッ素化または非フッ素化アルキレンからなる群から選択される2価の基であり、各Zは独立に水素またはハロゲンであり、ここでZは同一である必要がなく、R<sup>2</sup>はアリ-ル、フルオロ-アリ-ル、またはXCF<sub>2</sub>-であり、但しXはH、ハロゲン、炭素数1-10の、随時1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、Mはyが1の時アルカリまたはyが2の時アルカリ土類金属である]

で表されるモノマ-単位を含んでなるポリマ-のイミド組成物を生成させる、ことを含んでなる方法。

【請求項2】 m=1である、請求項1の方法。

【請求項3】 更に不活性な非プロトン性有機液体を含んでなる、請求項1の方法。

【請求項4】 該有機液体がエーテルである、請求項3の方法。

【請求項5】 該エーテルがテトラヒドロフランである、請求項4の方法。

【請求項6】 R<sup>2</sup>がパ-フルオロアルキル基である、請求項1の方法。

【請求項7】 R<sup>2</sup>がトリフルオロメチル基である、請求項6の方法。

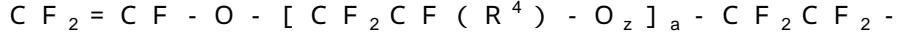
【請求項8】 Mがアルカリ金属であり、b=2及びc=0である、請求項1の方法

。

【請求項9】 Mがナトリウムである、請求項8の方法。

【請求項10】 R<sup>1</sup>がパ-フルオロビニルエ-テル基である、請求項2の方法。

【請求項11】 パ-フルオロビニルエ-テル基が式



[式中、R<sup>4</sup>はFまたは炭素数1-4のパ-フルオロアルキルであり、z=0または1、及びa=0~3]

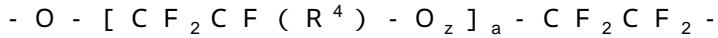
で表される、請求項10の方法。

【請求項12】 R<sup>4</sup>がトリフルオロメチルであり、z=1、及びa=0または1である、請求項11の方法。

【請求項13】 ZがFである、請求項1の方法。

【請求項14】 R<sup>3</sup>がパ-フルオロオキシアルキレン基である、請求項1の方法。

【請求項15】 R<sup>3</sup>が式



[式中、 $R^4$  は F または炭素数 1 - 4 のパ - フルオロアルキルであり、 $z = 0$  または 1 、及び  $a = 0 \sim 3$  ]

で表される、パ - フルオロオキシアルキレン基である、請求項 14 の方法。

【請求項 16】  $R^4$  がトリフルオロメチルであり、 $z = 1$  、及び  $a = 0$  または 1 である、請求項 15 の方法。

【請求項 17】 スルホニルフルオリドポリマ - 組成物が更にフッ素化された、但しパ - フッ素化されてないオレフィン、非フッ素化オレフィン、フッ素化ビニルエーテル、非フッ素化ビニルエーテル、及びこれらの混合物からなる群に由来するコモノマ - 単位を含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 18】 該コモノマ - 単位がエチレン、パ - フルオロアルキルビニルエーテル、フッ素化ビニリデン、フッ素化ビニル、及びこれらの混合物からなる群に由来する、請求項 17 の方法。

【請求項 19】 コモノマ - 単位がフッ素化ビニリデン含んでなる、請求項 18 の方法。

【請求項 20】 該フッ素化ビニリデンがスルホニルフルオリドポリマ - 組成物中に少なくとも 50 モル% の濃度で存在する、請求項 19 の方法。

【請求項 21】 式 - [  $C Z_2 CZ (R^3 (SO_2 F))$  ] - で表されるモノマー単位がスルホニルフルオリドポリマ - 中に 50 モル% までの濃度で存在する、請求項 1 の方法。

【請求項 22】 式 - [  $C Z_2 CZ (R^3 (SO_2 F))$  ] - で表されるモノマー単位がスルホニルフルオリドポリマ - 中に 20 モル% までの濃度で存在する、請求項 21 の方法。

【請求項 23】 更にイオン交換を行ってリチウムイミドを形成させる工程を含んでなる、請求項 9 の方法。

【請求項 24】 ナトリウムイミドを有機塩化リチウム溶液と接触させることによりイオン交換を行う、請求項 23 の方法。

【請求項 25】 スルホニルアミド塩を含んでなる組成物が該スルホニルアミド塩を少なくとも 50 モル% 含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 26】 組成物が該スルホニルアミド塩を少なくとも 90 モル% 含んでなる、請求項 25 の方法。

【請求項 27】 スルホニルアミド塩を非ポリマ - のスルホニルフルオリド組成物と接触させてそれらを反応させ、非ポリマ - のイミド組成物を形成させる、請求項 1 の方法。

【請求項 28】 スルホニルアミド塩をポリマ - のスルホニルフルオリド組成物と接触させてそれらを反応させ、ポリマ - のイミド組成物を形成させる、請求項 1 の方法。

【請求項 29】 スルホニルフルオリドポリマ - 組成物が更にパ - フルオロオレフィンに由来するタ - モノマ - 単位を含んでなる、請求項 18 の方法。

【請求項 30】 該パ - フルオロオレフィンがテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンまたはこれらの組合せ物である、請求項 29 の方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0002

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0002】

(背景の技術)

スルホニルフルオリド官能基を有する化合物は技術的によく知られている。特にフルオロスルホニルフルオリド基を有するビニルエーテル及びオレフィンは、テトラフルオロエチレン、エチレン、フッ化ビニリデン及び他のオレフィン性及びフルオロオレフィン性モノマ - と共に重合させて、加水分解時に非常に有用なイオノマ - へ転化できるポリマ - 生成用モノマ - として特に有用であることが分かっている。このように製造されるイオノマ -

の重要な用途分野の1つはリチウムバッテリ-の分野である。参照、例えばコンノリ- (Connolly) らの米国特許第3282875号及び共通に譲渡された米国特許願第09/023244号(米国特許第6,025,092号)及び第09/061132号(米国特許第6,100,324号)。

【誤訳訂正3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0077

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0077】

実施例1の方法および材料を用いることにより、ドライボックス内において、昇華した  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  0.546 g を、図1の3つ口丸底フラスコ中の無水アセトニトリル100m1に溶解した。水素化ナトリウム0.213 g をS R A Dに注意深く入れた。フラスコを周囲深くドライボックスの外に置き、図1の装置の残りに連結した。すべてを連結した後、反応フラスコへのストップコックを開いた。反応混合物を室温で攪拌し、S R A Dを反転して、NaHをフラスコ中の溶液に供給した。すぐに反応が見られた。5分間にわたって気体50m1を集めた。反応混合物の温度は23から26へ上昇した。次の120分間にわたって、気体の生成は低下し、気体74m1をメスシリンダ-に集めた。この期間中、反応混合物の外観は変化した。反応混合物中の細かい残渣は濃密な沈殿に変化し、これが攪拌を停止した時フラスコの底に容易に沈降した。この反応混合物を室温で更に1時間攪拌し、この期間中に更に10m1の気体を集めた。フラスコをドライボックスに入れ、溶液試料をN M Rに供した。フッ素は検出されず、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ が不溶性の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ へ完全に添加したことを示した。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0078

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0078】

実施例7

過剰な  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  および  $\text{NaOH}$  を水中で反応させて  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  を製造した。水と過剰の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  を真空( $10^{-3}$ トール、0.1Pa)下に70で除去した。残渣を  $10^{-3}$ トール(0.1Pa)下に70で16時間乾燥した。実施例1の方法に従い、ドライボックス内部で、磁気攪拌子を有する250m1の2つ口丸底フラスコに  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  1.034 g を仕込んだ。この物質を実施例1の無水アセトニトリル100m1に溶解した。次いで3つ口フラスコを2つ口フラスコに置き換え、熱電対を省略する以外実施例1の方法に従った。反応混合物を室温で攪拌し、S R A Dをひっくり返してフラスコ中の溶液にNaHを供給した。すぐに反応は起こらなかった。最初の150分にわたっては、全量で10m1の発生気体を集めるに過ぎなかった。150分後、気体の発生が始まった。次の105分にわたって、更に135m1の気体をメスシリンダ-に集めた。この期間中、反応混合物の外観が変化した。反応混合物の細かい残渣は濃密な沈殿に変化し、これが攪拌を停止した時フラスコの底に容易に沈降した。この反応混合物を室温で更に1時間攪拌した。この期間中に更に10m1の気体を集めた。フラスコをドライボックスに入れ、溶液試料をN M Rに供した。フッ素は検出されず、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  が不溶性の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ へ完全に転化したことを示した。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0079

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0079】

## 実施例8

実施例1の方法に従い、ドライボックス内において、250m1の3つ口丸底フラスコに実施例1におけるように調製した無水アセトニトリル75m1を仕込んだ。NaH 0.189gをSRADに入れた。実施例1のCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNa 0.879gを実施例1におけるように調製した無水アセトニトリル25m1に溶解し、実施例1の熱電対に代わって取り付けられた滴下口-トに入れた。必要な連結を行った後、反応混合物を室温で攪拌し、NaHを溶媒にすぐに添加した。3時間にわたり、気体6m1を集めた。CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNa溶液を添加し、反応混合物を室温で攪拌し続けた。CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNaの添加から1時間45分間に、更に気体4m1を集めた。反応混合物は僅かに黄色に変化した。CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNaの添加から4時間後、反応が始まったようにみえた。モノナトリウム塩の添加から6時間40分後に、添加以来全量で80m1の気体を集めた。反応混合物を更に14時間30分攪拌した。全量で116m1の気体を集めた。103m1が予想量であった。フラスコをドライボックスに入れ、溶液からNMR試料を集めた。-80.6ppmに痕跡量に過ぎないフッ素のシグナルが見られ、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNaの不溶性のCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NNa<sub>2</sub>への転化が分かった。

## 【誤訛訂正6】

## 【訂正対象書類名】明細書

## 【訂正対象項目名】0081

## 【訂正方法】変更

## 【訂正の内容】

## 【0081】

## 対照実施例1

実施例1のドライボックス内で、フラスコに実施例1からのCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNa 0.93g、NaH(アルドリッヂ)0.135gおよび無水THF(アルドリッヂ、Na金属から蒸留)20m1を仕込んだ。反応混合物を室温で4時間攪拌し次いでガラスフィルタ-(細かい孔性)を通して濾過した。濾液をフラスコに集め、ドライボックスから取り出した。すべての溶媒を真空(10<sup>-3</sup>トール, 0.1Pa)下に除去し、残渣を10<sup>-3</sup>トール(0.1Pa)下に24時間65℃に加熱した。CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNaを、出発物質の92.6%に相当する0.862g(5.04モル)を回収した。乾燥した物質をドライボックスに入れ、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NNa<sub>2</sub>が僅かにTHFに溶解する疑いがあるから無水アセトニトリル50m1を添加した。物質の大部分はアセトニトリルに溶解し、僅かに痕跡量の固体だけが溶液中に観察された。この残渣を分離する試みはしなかった。10%以下のCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNaが室温で4時間後にCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NNa<sub>2</sub>へ転化されたと推定することは信頼性があるはずである。

## 【誤訛訂正7】

## 【訂正対象書類名】明細書

## 【訂正対象項目名】0082

## 【訂正方法】変更

## 【訂正の内容】

## 【0082】

## 実施例9

実施例1の方法に従い、ドライボックス内において、丸底フラスコに実施例1のCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNa 0.866gを仕込んだ。この物質を無水THF(アルドリッヂ、Na金属から蒸留、モレキュラ-シ-ブを入れてドライボックス内に貯蔵)100m1に溶解した。NaH 0.171gをSRADに入れた。実施例1にしたがって必要とされる連結をした後、反応混合物を室温で攪拌し、NaHを溶液に添加した。明確な反応は観察されなかった。集められた全水素量113.3m1は、標準状態での完全な転化に相当した。集められた気体を時間の関数として表1に示す。

経過時間 (NaHの添加後)	捕集気体 (ml)	推定 転化率%
45分	4	3.5
2時間50分	10	8.8
5時間45分	10	8.8
21時間45分	18	15.9
26時間15分	25	22.1
32時間45分	28	24.7
47時間	38	33.6
49時間15分	43	38.0
53時間30分	47	41.6
84時間45分	53	46.9
86時間45分	55	48.6
97時間15分	65	57.6
118時間	78	69.0
122時間15分	85	75.2
139時間45分	110	97.3
142時間	114	100.5

室温で6日後に反応は完結した。この反応フラスコをドライボックスに入れた。

【誤訛訂正8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0084

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0084】

実施例10

実施例1の方法に従い、ドライボックス内において、丸底フラスコに実施例1のCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNa 0.633gを仕込んだ。この物質を実施例1におけるように調製した無水アセトニトリル100mlに溶解した。NaH 0.103gをSRADに入れた。必要とされる連結をした後、フラスコを50の油浴に浸すことにより反応混合物を加熱・攪拌した。反応混合物を2時間加熱し、フラスコ内の圧力を平衡化させた。バブラーを通して30分間圧力を放出しなかった。加熱2時間後、NaHを溶液に添加した。明確な反応は20分間観察されなかった。20分後反応混合物から気体が遊離した。気体約83mlの発生は完全な反応に相当すると計算出来た。

表 2

経過時間 (NaH添加後)	捕集気体 (ml)
20分	0
25分	25
30分	71
35分	85
1時間0分	91

1時間後に気体の発生は止まった。捕集された気体の記録を表2に示す。反応混合物を50の油浴温度で更に1時間攪拌したが、気体はもはや蓄積しなかった。反応フラスコをドライボックス内に入れ、白色残渣上の透明な溶液からNMR試料を採取した。-80.6ppmに痕跡量に過ぎないフッ素のシグナルがNMRスペクトルのノイズ中に検出された。この結果は、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHNaの不溶性のCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NNa<sub>2</sub>への転化を示した。

【誤訛訂正9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】 0 0 8 6

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 8 6】

実施例 1 1

実施例 1 の方法に従い、 THF 95 ml および無水アセトニトリル 5 ml の混合物に溶解した  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  1.195 g をフラスコに仕込んだ。  $\text{NaH}$  0.195 g を S R A D に入れた。実施例 1 の残りの部分を連結した後、フラスコ中の反応物に  $\text{NaH}$  を添加した。中間体の反応は観察されなかった。最初の 1 時間後、全量で 4 ml にすぎない気体が発生した。次の 5 時間にわたって、予想される 157 ml の内、全量で 7 ml であった。水素気体を集めた。この反応混合物を更に観察せずに室温で全 25 時間攪拌した。この期間中 160 ml の気体を集めた。

【誤訛訂正 1 0】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 8 8

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 8 8】

実施例 1 2

実施例 1 の試薬および装置を使用し、ドライボックス内において、昇華した  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  3.033 g を丸底フラスコに入れ、無水アセトニトリル 500 ml に溶解した。  $\text{CaH}_2$  (アルドリッヂ、90 - 92%) 1.511 g を添加した。この反応混合物を、室温で 48 時間、磁気攪拌子で攪拌した。この期間の後、反応混合物にはフッ素が検知出来なかった。これは  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  の  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCa})_2$  への完全な転化を示す。

【誤訛訂正 1 1】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 9 0

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 9 0】

反応混合物を 7 日間 60 ℃ に加熱した。この反応混合物をドライボックス内においてガラスフィルター (中程度の孔性) を通して濾過し、集めた溶液を含むフラスコをドライボックスの外へ取り出した。すべての揮発物を真空 ( $10^{-3}$  トール, 0.1 Pa) 下に除去し、ベージュ色の残渣を  $10^{-3}$  トール (0.1 Pa) 下に 16 時間 100 ℃ に加熱した。  $\text{CDCl}_3$  中  $^{19}\text{F}$  NMR は構造式 ( $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2\text{Ca}$  を確認した。

収量は 1.729 g だった。

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

( $\text{CF}_2^{\text{A}}, \text{A}' = \text{CF}^{\text{B}}\text{OCF}_2^{\text{C}}\text{CF}^{\text{D}}(\text{CF}_3^{\text{E}})\text{OCF}_2^{\text{F}}\text{CF}_2^{\text{G}}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3^{\text{H}})_2\text{C}$   
 $\text{a} : -114.3, -122.7 \text{ ppm} (\text{A}, 1\text{F}, \text{A}', 1\text{F}), -137.3 \text{ ppm}$   
 $(\text{B}, 1\text{F}), -79.5 \text{ ppm} (\text{CF}_2, \text{C}, 2\text{F}), -145.9 \text{ ppm} (\text{CF}, \text{D}, 1\text{F}), -80.9 \text{ ppm} (\text{CF}_3, \text{E}, 3\text{F}), -85.5 \text{ ppm} (\text{CF}_2, \text{F}, 2\text{F}), -117.6 \text{ ppm} (\text{CF}_2, \text{G}, 2\text{F}), -80.6 \text{ ppm} (\text{CF}_3, \text{H}, 3\text{F})$ 。  
MS : 負の電子スプレー : 573.89, (M - Ca) / 2。