(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 5 月 26 日(26.05.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/080384 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 303/36 (2006.01) *C07C 311/48* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082231

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 17 日(17.11.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-235157 2014 年 11 月 20 日(20.11.2014) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 柏葉 崇(KASHIWABA, Takashi); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所（宇部）内 Yamaguchi (JP). 原田 悠万(HARADA, Yuman); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所（宇部）内 Yamaguchi (JP). 岡田 卓也(OKADA, Takuya); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所（宇部）内 Yamaguchi (JP). 佐々木 真太朗(SASAKI, Shintaro); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所（宇部）内 Yamaguchi (JP). 南明 勉(NANMYO, Tsutomu); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 宇部工場内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING (FLUOROSULFONYL)PERFLUOROALKANESULFONYLIMIDE SALT

(54) 発明の名称 : （フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の製造方法

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a (fluorosulfonyl)perfluoroalkanesulfonylimide salt with high selectivity with high yield. [Solution] A (fluorosulfonyl)perfluoroalkanesulfonylimide salt is produced by: obtaining a solution containing a perfluoroalkanesulfonamide ammonium salt and ammonium halide by having ammonia react with a perfluoroalkanesulfonyl halide in a solvent (first step); separating and removing the ammonium halide contained in the solution by filtrating the thus-obtained solution (second step); obtaining a solution containing "a salt of a perfluoroalkanesulfonamide and an organic base" and ammonia by adding the organic base to the thus-obtained solution containing a perfluoroalkanesulfonamide ammonium salt (third step); and adding sulfuryl fluoride to the thus-obtained solution (fourth step).

(57) 要約: 【課題】(フルオロスルホニル)パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を、高選択率かつ高収率で提供する。 【解決手段】 パーフルオロアルカンスルホニルハライドに、溶媒中、アンモニアを反応させることにより、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩とアンモニウムハライドとを含む溶液を得（第１工程）、得られた溶液を濾別することにより、該溶液に含まれているアンモニウムハライドを分離除去し（第２工程）、得られたパーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液に対し、有機塩基を加えることで「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とアンモニアを含む溶液を得（第３工程）、得られた溶液にスルフリルフルオリドを加える（第４工程）ことで、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を製造する。

WO 2016/080384 A1

明　細　書

発明の名称 ：

（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の製造方法に関する。

背景技術

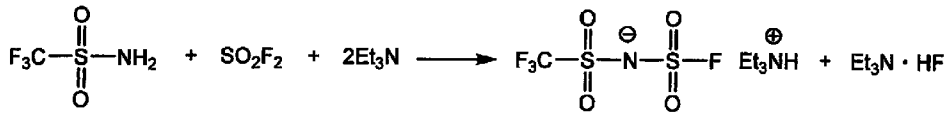
[0002] （フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩は電池電解質用溶媒や酸触媒、イオン液体や帯電防止剤としても有用な物質である。

（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド類の製造方法として、パーフルオロアルカンスルホンアミドにスルフリルフルオリドを反応させる方法（特許文献１）、パーフルオロアルカンスルホンアミドとフルオロ硫酸、三酸化硫黄を反応させる方法（特許文献２）、パーフルオロアルカンスルホンアミドとフルオロ硫酸、塩化チオニルを反応させる方法（特許文献３）、またはパーフルオロアルカンイソシアネートと三酸化硫黄、フッ化アンモニウム塩を反応させる方法（特許文献４）が知られている。

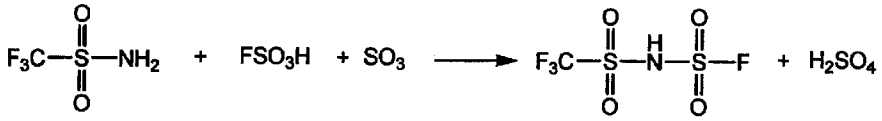
[0003]

[化1]

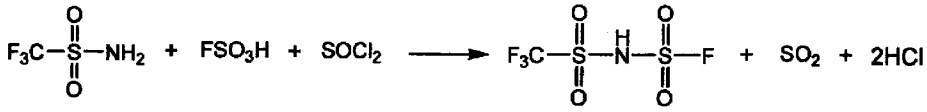
特許文献１



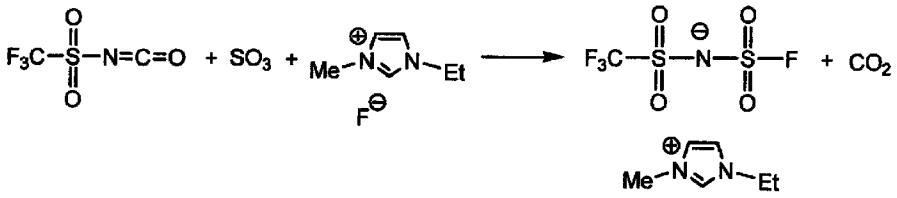
特許文献２



特許文献３



特許文献４



先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許第５８７４６１６号明細書

特許文献2：国際公開２０１１／１４８９６１号公報

特許文献3：国際公開２０１１／１４８９５８号公報

特許文献4：特開２０１２－１６２４７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１の方法は好ましい方法ではあるが、収率が中程度（５５％）と低く、必ずしも効率的ではなかった。

[0006] 特許文献２や特許文献３の方法では、副生する硫酸や塩酸によって反応液が酸性となり、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイ

ミドが分解する可能性があるため、好ましい方法とは言えなかった。

[0007] なお、特許文献２や特許文献３、および特許文献４の方法は、毒性の高いフルオロ硫酸や取り扱いが危険な三酸化硫黄を使用している為、工業的な製造方法としても採用し難いものであった。

課題を解決するための手段

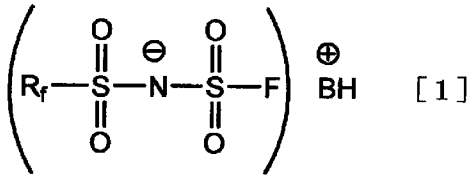
[0008] そこで本発明者らは、上記の課題を鑑み鋭意検討したところ、パーフルオロアルカンスルホンアミドを反応液中で発生させ、副生成物のフッ化アンモニウムを除去し、得られた溶液と有機塩基とスルフリルフルオリドを反応させることで（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を合成することが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は以下の［発明１］－［発明６］に記載する発明を提供する。

[0010] ［発明１］

式［１］：

[化2]



［１］

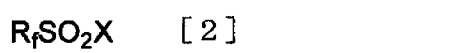
［式中、R_fは炭素数１～６の直鎖または分岐鎖のパーフルオロアルキル基を表し、Ｂは有機塩基を表す］

で表される（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の製造方法において、以下の工程を含むことを特徴とする、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の製造方法。

[0011] ［第１工程］

式［２］：

[化3]



［２］

［式中、R_fは炭素数１～６の直鎖または分岐鎖のパーフルオロアルキル基を表し、Ｘはハロゲン原子を表す］

で表されるパーフルオロアルカンスルホニルハライドに、溶媒の存在下、アンモニア（NH_3）を反応させることにより、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩とアンモニウムハライドとを含む溶液を得る工程。

［第２工程］

第１工程で得られた溶液を濾別することにより、該溶液に含まれているアンモニウムハライドを分離除去し、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液を得る工程。

［第３工程］

第２工程で得られた、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液に対し、有機塩基を加えて、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とアンモニアを含む溶液を得、続いて該溶液からアンモニアを分離除去する工程。

［第４工程］

第３工程でアンモニアを分離除去して得られた「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」を含む溶液に対し、有機塩基の存在下、スルフリルフルオリドを加えることで（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を得る工程。

［発明２］

第１工程において、溶媒がアセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、スルトン、ジグリム、テトラヒドロフランまたはジメチルホルムアミドである、発明１に記載の製造方法。

［発明３］

第１工程において、反応温度が０℃～１００℃である、発明１または２に記載の製造方法。

［発明４］

第２工程において、濾別する際の温度が１０℃～８０℃である、発明１に記

載の製造方法。

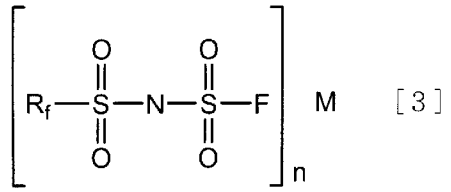
［発明５］

第３工程において、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とアンモニアを含む溶液に対し、該溶液からアンモニアを分離除去する際、０．０２ＭＰａ～０．１ＭＰａの圧力条件下、２０℃～８０℃で加熱することで行うことを特徴とする、発明１に記載の製造方法。

［発明６］

発明１乃至５の何れかの方法で（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を製造し、次いで、該（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩にアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、又はアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩を反応させることを特徴とする、式［３］：

[化4]



［３］

［式［３］中、R_fは発明１の式［１］と同じ。Ｍはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。ｎは該当する金属の価数と同数の整数を示す。］

で表される（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド酸金属塩の製造方法。

[0012] 本発明は、特に第２工程を組み合わせることに特徴がある。第２工程を行わない条件で、続く第３工程及び第４工程を行った場合、反応系にアンモニウムハライドが含まれることとなる。この条件で本発明の最終工程である第４工程を行った場合、副生成物であるビスフルオロスルホニルイミドが生成し、目的物である（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩が純度良く得られないことが判った（後述の比較例参照）。

[0013] そこで本発明者らは、第１工程で得られた溶液を濾過することで、該溶液

に含まれているアンモニウムハライドを分離除去し（第２工程）、次いで第２工程で得られた濾液に有機塩基を加える（第３工程）ことにより、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とし、この得られた塩に対してスルフリルフルオリドを反応させる（第４工程）ことで、目的物である（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を高収率で得られることを見出した。

また、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩は、アルカリ金属の水酸化物、又はアルカリ土類金属の水酸化物を反応させることにより、容易に式［３］で表される（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド酸金属塩に誘導できる知見も得た。

[0014] 本発明は、中間体であるパーフルオロアルカンスルホンアミド塩を単離せずに、目的物である（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を製造できる点、第１工程で用いた有機溶媒をそのまま第４工程まで除去することなく使用できる点等、工業的な製造方法として採用し易い、きわめて有利な方法であると言える。

発明の効果

[0015] 本発明は、工程毎のパーフルオロアルカンスルホンアミドの単離を行うことなく、廃棄物の少ない、工業的に有利な（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を製造できるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。以下、本発明の実施態様について説明するが、本発明は以下の実施の態様に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜実施することができる。

[0017] 本発明は、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の製造方法であって、パーフルオロアルカンスルホニルハライドに、溶媒中、アンモニアを反応させることにより、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩とアンモニウムハライドとを含む溶液を得（第１工程

）、続いて第１工程で得られた溶液を濾別することにより、該溶液に含まれているアンモニウムハライドを分離除去し、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液を得（第２工程）、続いて第２工程で得られた、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液に対し、有機塩基を加えることで、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とアンモニアを含む溶液を得、続いて該溶液からアンモニアを分離除去し（第３工程）、続いて第３工程で得られた溶液に対し、有機塩基の存在下、にスルフリルフルオリドを加えることで（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を得る（第４工程）工程を含んでなる。

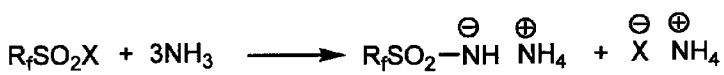
続いて、第１～４工程の方法で製造した（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩にアルカリ金属の水酸化物、又はアルカリ土類金属の水酸化物を反応させることにより、式［３］で表される（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド酸金属塩を得る製造方法も含め、以下、詳細に説明する。

＜第１工程＞

まず、第１工程について説明する。第１工程は、パーフルオロアルカンスルホニルハライドに、溶媒の存在下、アンモニア（NH_3）を反応させることにより、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩とアンモニウムハライドとを含む溶液を得る工程である（スキーム１）。

[0018] [化5]

スキーム１



本工程で用いられるパーフルオロアルカンスルホニルハライドは炭素数１～６の直鎖または分岐鎖のパーフルオロアルカンスルホニルハライドが用いられるが、炭素数１～４が好ましく、炭素数１（トリフルオロメチル基）が特に好ましい。具体的な化合物としては、トリフルオロメタンスルホニルフ

ルオリド、ペンタフルオロエタンスルホニルフルオリド、ヘプタフルオロプロパンスルホニルフルオリド、ノナフルオロブタンスルホニルフルオリド、トリフルオロメタンスルホニルクロリド、ペンタフルオロエタンスルホニルクロリド、ヘプタフルオロプロパンスルホニルクロリド、ノナフルオロブタンスルホニルクロリド、トリフルオロメタンスルホニルブロミド、ペンタフルオロエタンスルホニルブロミド、ヘプタフルオロプロパンスルホニルブロミド、ノナフルオロブタンスルホニルブロミド、トリフルオロメタンスルホニルヨージド、ペンタフルオロエタンスルホニルヨージド、ヘプタフルオロプロパンスルホニルヨージド、ノナフルオロブタンスルホニルヨージドなどが挙げられる。

[0019] このうち、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド、ペンタフルオロエタンスルホニルフルオリド、ヘプタフルオロプロパンスルホニルフルオリド、トリフルオロメタンスルホニルクロリド、ペンタフルオロエタンスルホニルクロリド、ヘプタフルオロプロパンスルホニルクロリド、トリフルオロメタンスルホニルブロミド、ペンタフルオロエタンスルホニルブロミド、ヘプタフルオロプロパンスルホニルブロミド、トリフルオロメタンスルホニルヨージド、ペンタフルオロエタンスルホニルヨージド、ヘプタフルオロプロパンスルホニルヨージドが好ましく、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド、ペンタフルオロエタンスルホニルフルオリド、トリフルオロメタンスルホニルクロリド、ペンタフルオロエタンスルホニルクロリド、トリフルオロメタンスルホニルブロミド、ペンタフルオロエタンスルホニルブロミド、トリフルオロメタンスルホニルヨージド、ペンタフルオロエタンスルホニルヨージドが特に好ましい（スキーム１）。

[0020] 本工程で用いられるアンモニアの使用量は、パーフルオロアルカンスルホニルハライド１モルに対して、化学量論的には３モル必要とし、通常３～１０モルであるが、好ましくは３～５モルから適宜選択される。３モルより少ないと反応収率が低下する原因となる。また、１０モルを超えて用いても反応の進行について問題は無いが、反応速度、収率、または経済性の点で特に

メリットが無い。なお、本工程で用いられるアンモニアはそれ自身、単体（NH_3；無水アンモニア）または水等の溶媒に溶解したもの（アンモニア水等）、いずれも用いることが可能である。

[0021] 本工程で用いられる溶媒はアンモニアやパーフルオロアルカンスルホニルハライドと反応しない極性溶媒が通常用いられるが、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、スルトン、ジグリム、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドが好ましく、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒が特に好ましい。

[0022] 溶媒の使用量としては、特に制限はないが、パーフルオロアルカンスルホニルハライド１モルに対して０．１Ｌ（リットル）以上を使用すればよく、通常は０．１～２０Ｌが好ましく、特に０．１～１０Ｌがより好ましい。
温度条件としては、特に制限はないが、－５０～２００℃の範囲で行えばよい。通常は０～１００℃が好ましく、特に０～７０℃がより好ましい。
－５０℃よりも低い温度であれば反応速度が遅くなり、２００℃を超える温度であれば、生成物の分解等が生じることもある。

[0023] 圧力条件としては、特に制限はないが、例えば、減圧～加圧下、すなわち０．０２ＭＰａ～３ＭＰａ（絶対圧。以下同じ。）の範囲で行えばよく、この場合、０．０２ＭＰａ～２ＭＰａが好ましく、特に０．０２ＭＰａ～１ＭＰａがより好ましい。

[0024] 反応に使われる反応容器としては、モネル、ハステロイ、ニッケル、又はこれらの金属やポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロポリエーテル樹脂などのフッ素樹脂でライニングされた耐圧反応容器などが挙げられる。

[0025] 反応時間としては、特に制限はないが、０．１～２４時間の範囲で行えばよく、基質および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ＮＭＲ等の分析手段により、反応の進行状況を追跡して原料であるがパーフルオロアルカンスルホニルハライドが殆ど消失した時点を終点とすることが好ましい。

[0026] 本工程では、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩の生成

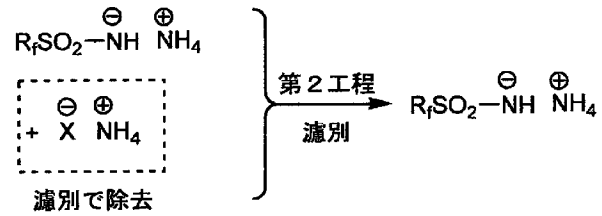
と同時にアンモニウムハライド（$NH_4 \cdot X$）も反応系内に生成する為、反応後は目的物である該アンモニウム塩、アンモニウムハライド、および溶媒とを含む溶液として得られる。この溶液から目的物を本工程で単離せずに、そのまま第２工程の原料として使用することは、生産性という観点からも好ましい態様の一つである。

＜第２工程＞

次に第２工程について説明する。第２工程は第１工程で得られた溶液を濾別することにより、該溶液に含まれているアンモニウムハライドを分離除去し、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液を得る工程である（スキーム２）。

[0027] [化6]

スキーム２



濾別（濾過とも言う）を実施する実施態様としては、特に制限は無く、有機化学の通常の操作でもって行えば良い。例えば、遠心分離や減圧濾過、加圧濾過が好ましく、特に遠心分離、加圧濾過が好ましい。

[0028] 濾過を実施する温度条件は１０－８０℃が好ましく、３０－６０℃が特に好ましい。温度が１０℃より低いとパーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩も析出し、収率が低下してしまう。また８０℃を超える温度では、アンモニウムハライドが溶媒中に溶解してしまい、分離が困難となり、後述する第４工程で目的物の選択率や収率が低下してしまう原因ともなる。

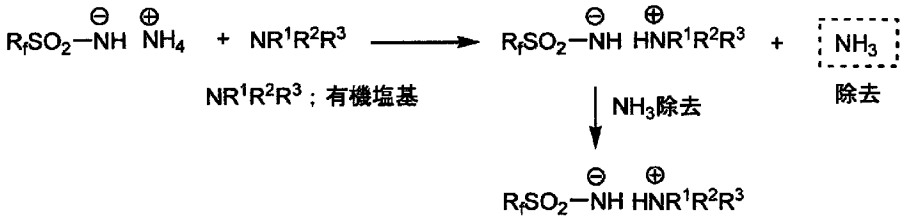
[0029] 本工程後、アンモニウムハライドが分離除去された、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液が得られるが、この溶液をこの段階で精製操作を行わずに、そのまま第３工程の原料として使用することができる。

＜第３工程＞

次に、第３工程について説明する。第３工程は第２工程で得られた、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液に対し、有機塩基を加えることで、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とアンモニアを含む溶液を得、続いて該溶液からアンモニアを分離除去する工程である（スキーム３）。

[0030] [化7]

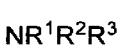
スキーム３



本発明で使用する有機塩基は、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ｉ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、ジ－ｓｅｃ－ブチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン等の第１級アミンもしくは第２級アミン、

下記式

[化8]



［式中、R^1、R^2、R^3は同一又は異なり、炭素数１～８の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、又はアリール基（アリール基の水素原子の一部又は全てが、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のハロアルキル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、アミノ基、ニトロ基、アセチル基、シアノ基もしくはヒドロキシル基で置換されていても良い。）を示す。］

で表される３級アミン、

ピリジン、２，４，６－トリメチルピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、ルチジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、３－（ジメチルアミノ）プロピルイミダゾール、ピラゾール，フラザン、キノリン、イソキノリン、プリン、１Ｈ－インダゾール、キナゾリン、シンノリン、キノキサリン、フタラジン、プテリジン、フェナントリジン、２，６－ジ－ｔ－ブチルピリジン、２，２’－ビピリジン、４，４’－ジメチル－２，２’－ビピリジル、４，４’－ジメチル－２，２’－ビピリジル、５，５’－ジメチル－２，２’－ビピリジル、６，６’－ｔ－ブチル－２，２’－ジピリジル、４，４’－ジフェニル－２，２’－ビピリジル、１，１０－フェナントロリン、２，７－ジメチル－１，１０－フェナントロリン、５，６－ジメチル－１，１０－フェナントロリン、４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン等の含窒素芳香族複素環式化合物、

１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノン－５－エン等のイミン系塩基、

が挙げられる。

前記第３級アミンの具体的な例は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、Ｎ－エチルジイソプロピルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリオクチルアミン、トリデシルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、トリス（２－エチルヘキシル）アミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルデシルアミン、Ｎ－ベンジルジメチルアミン、Ｎ－ブチルジメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、Ｎ－メチルピロリジン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、Ｎ，Ｎ′－ジメチルピペラジン、Ｎ－メチルピペコリン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－ビニル－ピロリドン、ビス

（２－ジメチルアミノ－エチル）エーテル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’－ペンタメチル－ジエチレントリアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’’－ペンタメチルジプロピレントリアミン、トリス（３－ジメチルアミノプロピル）アミン、テトラメチルイミノ－ビス（プロピルアミン）、Ｎ－ジエチル－エタノールアミン等である。

[0031] これらの中でもジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、ピリジン、２，４，６－トリメチルピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、ルチジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エンが好ましく、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、ピリジンがより好ましい。

[0032] 本工程において使用する有機塩基の使用量は、通常、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩１モルあたり１モル以上である。本工程を円滑に進行させるには、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩１モルあたり有機塩基が化学量論的に１モル必要であるが、後述する第４工程についても、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とスルフリルフルオリドとを反応させる際、該塩１モルあたり有機塩基が１モル必要となる。そこで本工程では、後述する第４工程を想定し、有機塩基をパーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩１モル当たり２モル以上使用しても良い。

[0033] なお、有機塩基が１モルより少ないとアンモニアの遊離、除去が十分に行えないことがある。また、有機塩基を化学量論量以上使用すると、反応速度が速くなり、第３工程の時間を短縮することが可能であるが、必要以上に過剰に用いると経済的に不利である。したがって、有機塩基の使用量としては

、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩１モルあたり好ましくは２モル～１０モル、より好ましくは２．５～５モルである。

[0034] 有機塩基を加え、反応が進行するにつれて反応系内にアンモニアが発生する為、本工程では、例えば冷却器を付けた反応容器で反応を行い、反応の進行と共に発生するアンモニアを冷却器で回収する方法が挙げられる。その方法については特に制限はなく、当業者が適宜調整できる。

[0035] なお、アンモニアを回収する際、後述する反応条件（温度条件、圧力条件）を採用することで、効率的にアンモニアを回収することが可能である。

[0036] 反応温度は、通常２０から８０℃、好ましくは２５～６０℃である。反応温度が２０℃より低いとアンモニアの遊離、除去が十分に行えず、工程に掛かる時間が長くなってしまう。一方、８０℃を超える反応温度の場合、溶媒や有機塩基が飛散する恐れがある。

[0037] 圧力条件は、通常０．０２ＭＰａから０．１ＭＰａ、好ましくは０．０４ＭＰａから０．０８ＭＰａである。この範囲を超える減圧条件下で実施するとより効率よくアンモニアを除去できるので好ましいが、減圧度が大きすぎると溶媒や有機塩基が飛散してしまい、経済的に不利である。

[0038] 本工程において、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とアンモニア（NH_3）を含む溶液に対し、該溶液からアンモニアを分離除去する際、０．０２ＭＰａ～０．１ＭＰａの圧力条件下、２０℃～８０℃で加熱することで行うことは、好ましい態様の一つである。

[0039] 反応時間としては、特に制限はないが、０．１～２４時間の範囲で行えばよく、基質および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、ＮＭＲ等の分析手段により、反応の進行状況を追跡して、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩が殆ど消失した時点を終点とすることが好ましい。

[0040] 第４工程において該アンモニウム塩が反応液内に大量に残っている状態でスルフリルフルオリドと反応させたとき、副反応が起こり、第４工程における目的物の収率が低下するので、未反応のパーフルオロアルカンスルホンア

ミドアンモニウムは少ないほうが好ましい。

[0041] 反応に使われる反応容器としては、モネル、ハステロイ、ニッケル、又はこれらの金属やポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロポリエーテル樹脂などのフッ素樹脂でライニングされた耐圧反応容器などが挙げられる。

[0042] このように、本工程でパーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩（$R_fSO_2NH_2 \cdot NH_3$）をパーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩に変換し、特定の反応条件に付すことで、効率よくアンモニアを除去することが可能である。

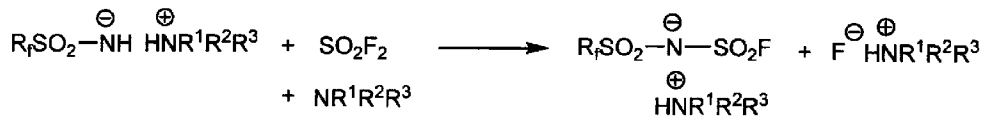
なお、本工程で得られた「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」を含む溶液に対し、そのまま第４工程の原料として使用することは、生産性という観点からも好ましい態様の一つである。

＜第４工程＞

次に第４工程について説明する。第４工程は第３工程で得られた「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」を含む溶液に、有機塩基の存在下、スルフリルフルオリドを加えて（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を合成する工程である（スキーム４）。

[0043] [化9]

スキーム４



本工程で用いられるスルフリルフルオリドの使用量は、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」１モルに対して、化学量論的には１モル必要であることから、通常１モル以上用いれば良い。しかしながら実際は１モル～１０モル、好ましくは１～５モルから適宜選択される。

[0044] １モルより少ないと反応収率が低下する原因となる。また、１０モルを超えて用いても反応の進行について問題は無いが、反応速度、収率、または経

済性の点で特にメリットは無い。

[0045] 有機塩基については、第３工程で用いたそれと同様の種類のものを、本工程でも別途加えることができる。有機塩基の使用量は、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」１モルに対し、化学量論量としては通常１モルであるが、先の第３工程で述べたように、第３工程において、有機塩基を化学量論量以上使用した場合（具体的にはパーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩１モル当たり２モル以上使用した場合）、本工程では、前工程で用いた有機塩基が反応系に残存していることとなる。従って、前工程における有機塩基の加える量に応じ、本工程において有機塩基の量を削減するか、または必要量の有機塩基を新たに加えることができる。但し、有機塩基に対して化学量論量を超える量を使用すると、反応速度が速くなり、第３工程の時間を短縮することが可能である一方、必要以上に過剰に用いると経済的に不利である。従って、有機塩基の使用量としては、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩１モルあたり好ましくは２モル～１０モル、より好ましくは２．５～５モルである。なお、有機塩基が１モルより少ないとアンモニアの遊離、除去が十分に行えないことがある。

[0046] 本工程で使用する反応溶媒は、第１工程で使用した溶媒と同じものを用いることができる。なお、本発明については、前述した第１工程～第４工程にかけ、特に溶媒の置換作業などを行わなくとも、本工程を実施することが可能である。

[0047] なお、本工程で別途溶媒を加える際の溶媒の種類と使用量については第１工程に記載のそれと同様の条件を採用することができ、本工程では特に記載を繰り返さない。

[0048] 温度条件としては、特に制限はないが、－５０～２００℃の範囲で行えばよい。通常は０～１００℃が好ましく、特に０～７０℃がより好ましい。－５０℃よりも低い温度であれば反応速度が遅くなり、２００℃を超える温度であれば、生成物の分解等が生じることもある。

[0049] 圧力条件としては、特に制限はないが、例えば、減圧～加圧下、すなわち

０．０２ＭＰａ～３ＭＰａの範囲で行えばよく、この場合、０．０２ＭＰａ～２ＭＰａが好ましく、特に０．０２ＭＰａ～１ＭＰａがより好ましい。

[0050] 反応に使われる反応容器としては、モネル、ハステロイ、ニッケル、又はこれらの金属やポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロポリエーテル樹脂などのフッ素樹脂でライニングされた耐圧反応容器などが挙げられる。

[0051] 反応時間としては、特に制限はないが、０．１～２４時間の範囲で行えばよく、基質および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、ＮＭＲ等の分析手段により、反応の進行状況を追跡して原料が殆ど消失した時点を終点とすることが好ましい。

[0052] 以上、第１工程から第４工程を経ることにより、工業的に有利な製造方法で（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を製造することが可能である。

次に、得られた（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩にアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、又はアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩を反応させ、式［３］で表される（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド酸金属塩を得る方法について説明する。

ここで、式［３］のうち、“Ｍ”はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表し、これは後述するアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、又はアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩におけるアルカリ金属、アルカリ土類金属に対応する。さらに、式［３］のうち、“ｎ”はその該当する金属の価数と同数の整数を表す。

用いるアルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）、水酸化カリウム（ＫＯＨ）、水酸化ルビジウム（ＲｂＯＨ）、水酸化セシウム（ＣｓＯＨ）が、アルカリ金属の炭酸塩としては炭酸リチウム（Li_2CO_3）、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）、炭酸カリウム（K_2CO3）、炭酸ルビジウム（Rb_2CO3）、炭酸セシウム（Cs_2

CO_3）が、アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化マグネシウム（Ｍｇ（ＯＨ）$_2$）、水酸化カルシウム（Ｃａ（ＯＨ）$_2$）、水酸化バリウム（Ｂａ（ＯＨ）$_2$）、水酸化ストロンチウム（Ｓｒ（ＯＨ）$_2$）、アルカリ土類金属の炭酸塩としては炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）、炭酸バリウム（$BaCO_3$）、炭酸ストロンチウム（$SrCO_3$）が挙げられ、好ましくは水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）、水酸化カリウム（ＫＯＨ）、水酸化ルビジウム（ＲｂＯＨ）、水酸化セシウム（ＣｓＯＨ）、水酸化マグネシウム（Ｍｇ（ＯＨ）$_2$）、水酸化カルシウム（Ｃａ（ＯＨ）$_2$）、水酸化バリウム（Ｂａ（ＯＨ）$_2$）、水酸化ストロンチウム（Ｓｒ（ＯＨ）$_2$）が挙げられる。

また、これらのアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、又はアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩は１種または２種以上を組み合わせて用いることもできる。２種以上を用いる場合、同一のアルカリ金属の水酸化物と炭酸塩（例えば、水酸化カリウムと炭酸カリウム）の組み合わせ、又は同一のアルカリ土類金属の水酸化物と炭酸塩（例えば、水酸化マグネシウムと炭酸マグネシウム）の組み合わせを用いることが好ましい。

アルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、又はアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩の使用量は、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩１モルあたり１モル～５モルが好ましく、より好ましくは１モル～３モルである。５モルを超える量、すなわち過剰量の塩基を反応させた場合、反応は進行するが前記（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩等の「イミド酸と有機塩基からなる塩又は錯体」が分解してしまい、収率が低下してしまうことがある。一方、１モルよりも少ないと、変換率が低下することがある。

アルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、又はアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩を反応させる際、溶媒を用いることができる。例えば水を溶媒として用いた場合、濃度を通常１０質量％～７０質量％、好ましくは２０質量％～６０質量％、より好ましくは３０質量％～６０質量％となるよう

に水を加えると良い。水の量が少なすぎると反応系内における攪拌が困難になり、また多すぎる場合は、反応後の処理が煩雑になることや、通常よりも大きな反応容器が必要となる。

なお、水以外の有機溶媒を用いることもできる。ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類等の溶媒が使用できる。また、水と共に組み合わせて使用することもできる。溶媒の使用量としては、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩に対して通常０．５～１０倍容量、好ましくは１～７倍容量の範囲から適宜選択される。しかしながら、水を用いても十分反応が進行する為、水以外の有機溶媒を特に用いるメリットは少ない。

反応温度に特別に制限はないが、通常－１０℃～１１０℃、好ましくは２５～８０℃である。－１０℃未満であると反応が充分に進行せず、収率低下の原因となり、経済的に不利となる、あるいは、反応速度が低下して反応終了までに長時間を要するなどの問題を生ずる場合がある。一方、１１０℃を超えると、副生物が生じやすく、また過剰な加熱はエネルギー効率が悪い。

反応時間としては、特に制限はないが、通常は２４時間以内の範囲で行えばよく、イオンクロマトグラフィー、ＮＭＲ等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質が殆ど消失した時点を終点とするのが好ましい。

本工程に用いられる反応器は、ステンレス鋼、ハステロイ、モネルなどの金属製容器や、四フッ化エチレン樹脂、クロロトリフルオロエチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ＰＦＡ樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、そしてガラスなどを内部にライニングしたもの等、常圧又は加圧下で十分反応を行うことができる反応器を使用することができる。

［実施例］

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施態様に限られない。

実施例 1

[0053] 第１工程：

５００ｍｌのステンレス製オートクレーブ反応器にアセトニトリル３００ｇを入れ、反応器を冷却し、液温が５℃以下になったら反応器内を脱気した。脱気後、無水アンモニアを２４．７ｇ（１．４５ｍｏｌ）入れ、次にトリフルオロメタンスルホニルフルオリド６６．３ｇ（０．４３６ｍｏｌ）を内温０～５℃を保ちながらゆっくり加えた。トリフルオロメタンスルホニルフルオリドの導入が終了したらそのまま攪拌を１３時間続けた。１３時間後、反応液を^{19}Ｆ　ＮＭＲで定量した結果、トリフルオロメタンスルホンアミドアンモニウム塩は０．４１５ｍｏｌ（収率９５．１％）であった。

第２工程：

第１工程で得られた反応液を４０℃に加温した後、桐山ロートを用いて減圧濾過を実施した。ろ過後、濾液中のフッ化アンモニウムの含量をイオンクロマトグラフィーで確認した結果、０．００４６ｍｏｌであり、９９％除去できていることを確認した。

第３工程：

第２工程で得られた溶液を、ジムロート冷却管を取り付けた反応器に移し、トリエチルアミン１２６ｇ（１．２５ｍｏｌ）を加えて０．０６４～０．０６８ＭＰａの減圧下、５０～５５℃で１２時間加熱し、アンモニアを遊離させた。反応後、イオンクロマトグラフィーでアンモニウムイオンの含量を確認した結果、０．４２ｍｏｌから０．０００７ｍｏｌまで低下したことを確認した（減少率９９．８％）。

第４工程：

第３工程で得られた溶液を、１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブ反応器に入れ、反応器を冷却し、液温が５℃以下になったら反応器内を脱気した。脱気後、スルフリルフルオリド６３．１５ｇ（０．６２３ｍｏｌ）を内温０～５℃に保ちながらゆっくり加えた。スルフリルフルオリドの導入が終了したらそのまま攪拌を１７時間続けた。１７時間後、反応液を^{19}Ｆ　ＮＭＲで定量した結果、目的物とするトリエチルアンモニウム　（フルオロスルホニル）トリフルオロメタンスルホニルイミド塩を０．４０４ｍｏｌ、収率９

２．３％で得た。

実施例 2

[0054] 第１工程：

５００ｍｌのステンレス製オートクレーブ反応器にアセトニトリル３００ｇを入れ、反応器を冷却し、液温が５℃以下になったら反応器内を脱気した。脱気後、無水アンモニアを２４．７ｇ（１．４５ｍｏｌ)入れ、次にペンタフルオロエタンスルホニルフルオリド８８．１ｇ(０．４３６ｍｏｌを内温０～５℃を保ちながらゆっくり加えた。ペンタフルオロエタンスルホニルフルオリドの導入が終了したらそのまま攪拌を６９時間続けた。６９時間後、反応液を^{19}Ｆ ＮＭＲで定量した結果、トリフルオロメタンスルホンアミドアンモニウム塩は０．３６９ｍｏｌ(収率８４．７％)であった。

第２工程～第４工程：

第２工程以降は、実施例１と同様の方法にて反応を行った。その結果、目的物とするトリエチルアンモニウム （フルオロスルホニル）ペンタフルオロエタンスルホニルイミド塩を０．３３７ｍｏｌ、収率７７．３％で得た。

実施例 3

[0055] 第１工程：

５００ｍｌのステンレス製オートクレーブ反応器にアセトニトリル２００ｇを入れ、反応器を冷却し、液温が５℃以下になったら反応器内を脱気した。脱気後、無水アンモニアを１２．３ｇ（０．７２５ｍｏｌ)入れ、次にノナフルオロブタンスルホニルフルオリド６５．９ｇ(０．２１８ｍｏｌ)を内温０～５℃を保ちながらゆっくり加えた。ノナフルオロブタンスルホニルフルオリドの導入が終了したらそのまま攪拌を２２時間続けた。２２時間後、反応液を^{19}Ｆ ＮＭＲで定量した結果、ノナフルオロブタンスルホンアミドアンモニウム塩は０．１７７ｍｏｌ(収率８１．２％)であった。

第２工程～第４工程：

第２工程以降は、実施例１と同様の方法にて反応を行った。その結果、目的物とするトリエチルアンモニウム （フルオロスルホニル）ノナフルオロブ

タンスルホニルイミド塩を０．１５７ｍｏｌ、収率７２．３％で得た。

実施例 4

[0056] 第１工程：

５００ｍｌのステンレス製オートクレーブ反応器にアセトニトリル３００ｇを入れ、反応器を冷却し、液温が５℃以下になったら反応器内を脱気した。脱気後、無水アンモニアを２４．７ｇ（１．４５ｍｏｌ）入れ、次にトリフルオロメタンスルホニルフルオリド６６．３ｇ（０．４３６ｍｏｌ）を内温０～５℃を保ちながらゆっくり加えた。トリフルオロメタンスルホニルフルオリドの導入が終了したらそのまま攪拌を１８時間続けた。１８時間後、反応液を^{19}Ｆ　ＮＭＲで定量した結果、トリフルオロメタンスルホンアミドアンモニウム塩は０．４１５ｍｏｌ（収率９５．１％）であった。

第２工程：

第１工程で得られた反応液に対し、室温下、桐山ロートを用いて減圧濾過を実施し、濾液を４００ｇ得た。^{19}Ｆ　ＮＭＲで定量した結果、トリフルオロメタンスルホンアミドアンモニウム塩はろ過した濾液中に０．４１５ｍｏｌ含まれていることを確認した。また、ろ過した濾液中のフッ化アンモニウムの含量をイオンクロマトグラフィーで確認した結果、０．０１１２ｍｏｌであり、９７％除去できていることを確認した。

第３工程～第４工程：

第３工程以降は、トリエチルアミンの代わりにジエチルアミン９１．４ｇ（１．２５ｍｏｌ）を使用した以外は実施例１と同様の方法にて反応を行うことにより、目的物とするジエチルアンモニウム　（フルオロスルホニル）トリフルオロメタンスルホニルイミド塩を０．３７６ｍｏｌ、収率８６．２％で得た。

実施例 5

[0057] 第１工程：

５００ｍｌのステンレス製オートクレーブ反応器にアセトニトリル３００ｇを入れ、反応器を冷却し、液温が５℃以下になったら反応器内を脱気した。

脱気後、無水アンモニアを２４．７ｇ（１．４５ｍｏｌ）入れ、次にトリフルオロメタンスルホニルフルオリド６６．３ｇ（０．４３６ｍｏｌ）を内温０～５℃を保ちながらゆっくり加えた。トリフルオロメタンスルホニルフルオリドの導入が終了したらそのまま攪拌を１５時間続けた。１５時間後、反応液を^{19}Ｆ　ＮＭＲで定量した結果、トリフルオロメタンスルホンアミドアンモニウム塩は０．４１５ｍｏｌ（収率９５．１％）であった。

第２工程：

第１工程で得られた反応液を、室温下、桐山ロートで減圧濾過を実施し、濾液を４００ｇ得た。^{19}Ｆ　ＮＭＲで定量した結果、トリフルオロメタンスルホンアミドアンモニウム塩はろ過した濾液中に０．４１５ｍｏｌ含まれていることを確認した。また、ろ過した濾液中のフッ化アンモニウムの含量をイオンクロマトグラフィーで確認した結果、０．０１１２ｍｏｌであり、９７％除去できていることを確認した。

第３工程～第４工程：

第３工程以降は、トリエチルアミンの代わりにピリジン９８．８ｇ（１．２５ｍｏｌ）を使用した以外は実施例１と同様の方法にて反応を行うことにより、目的物とするピリジニウム―（フルオロスルホニル）トリフルオロメタンスルホニルイミド塩を０．３５８ｍｏｌ、収率８２．１％で得た。

［比較例１］

第１工程：

５００ｍｌのステンレス製オートクレーブ反応器にアセトニトリル３００ｇを入れ、反応器を冷却し、液温が５℃以下になったら反応器内を脱気した。脱気後、無水アンモニアを２４．７ｇ（１．４５ｍｏｌ）入れ、次にトリフルオロメタンスルホニルフルオリド６６．３ｇ（０．４３６ｍｏｌ）を内温０～５℃を保ちながらゆっくり加えた。トリフルオロメタンスルホニルフルオリドの導入が終了したらそのまま攪拌を１５時間続けた。１５時間後、反応液を^{19}Ｆ　ＮＭＲで定量した結果、トリフルオロメタンスルホンアミドアンモニウム塩は０．４１５ｍｏｌ（収率９５．１％）であった。

[0058] 次に、第１工程で得られた溶液に対し、トリエチルアミン１６２ｇ （１．６０ｍｏｌ）を加える以外は、実施例１の第３工程、第４工程と同様の方法で反応を行うことにより、目的物とするトリエチルアンモニウム （フルオロスルホニル）トリフルオロメタンスルホニルイミド塩を０．２６４ｍｏｌ、収率６０．６％で得た。

[0059] 即ち、第２工程を行わずに第３工程及び第４工程を行った場合、（フルオロスルホニル)パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の収率が著しく低下することがわかる。このことは、反応系でアンモニウムカチオンが大量に存在することで、副反応が生じやすくなったものと推測される。

実施例 6

[0060] 次に、実施例１で得られたトリエチルアンモニウム （フルオロスルホニル）トリフルオロメタンスルホニルイミド塩０．４０４ｍｏｌ（１３４．２ｇ）と、水酸化カリウム２４．９ｇを含む水溶液とを室温で混合し、１時間攪拌した。攪拌後、反応混合物中に含まれるトリエチルアミンおよび水を留去して、（フルオロスルホニル）トリフルオロメタンスルホニルイミドカリウムを得た。さらにこれにアセトニトリルを加えて未溶解成分をろ別し、アセトニトリルを留去させて、純度９９％以上の（フルオロスルホニル）トリフルオロメタンスルホニルイミドカリウムを８７．０ｇ、収率８０％で得た。

実施例 7

[0061] 次に、実施例２で得られたトリエチルアンモニウム （フルオロスルホニル）ペンタフルオロエタンスルホニルイミド塩を０．３３７ｍｏｌ（１２８．８ｇ）と、水酸化リチウム８．９ｇを含む水溶液とを室温で混合したほかは、実施例６と同様の操作を行った。その結果、純度９９％の（フルオロスルホニル）ペンタフルオロメタンスルホニルイミドリチウムを７５．５ｇ、収率７８％で得た。

産業上の利用可能性

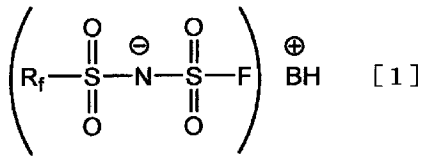
[0062] 本発明で対象とする(フルオロスルホニル)パーフルオロアルカンスルホニル

イミド塩は、医薬、農薬の中間体、電池電解質、そして酸触媒として利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 式［１］：

[化10]



［１］

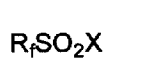
［式中、R_fは炭素数１～６の直鎖または分岐鎖のパーフルオロアルキル基を表し、Ｂは有機塩基を表す］

で表される（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の製造方法において、以下の工程を含むことを特徴とする、（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩の製造方法。

［第１工程］

式［２］：

[化11]



［２］

［式中、R_fは炭素数１～６の直鎖または分岐鎖のパーフルオロアルキル基を表し、Ｘはハロゲン原子を表す］

で表されるパーフルオロアルカンスルホニルハライドに、溶媒の存在下、アンモニア（NH_3）を反応させることにより、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩とアンモニウムハライドとを含む溶液を得る工程。

［第２工程］

第１工程で得られた溶液を濾別することにより、該溶液に含まれているアンモニウムハライドを分離除去し、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液を得る工程。

［第３工程］

第２工程で得られた、パーフルオロアルカンスルホンアミドアンモニウム塩を含む溶液に対し、有機塩基を加えて、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とアンモニアを含む溶液を得、続いて該溶液からアンモニアを分離除去する工程。

［第４工程］

第３工程でアンモニアを分離除去して得られた「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」を含む溶液に対し、有機塩基の存在下、スルフリルフルオリドを加えることで（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を得る工程。

[請求項2] 第１工程において、溶媒がアセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、スルトン、ジグリム、テトラヒドロフランまたはジメチルホルムアミドである、請求項１に記載の製造方法。

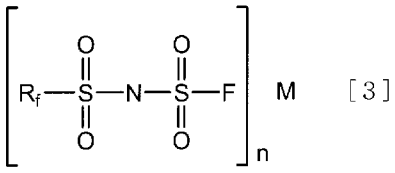
[請求項3] 第１工程において、反応温度が０℃～１００℃である、請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 第２工程において、濾別する際の温度が１０℃～８０℃である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項5] 第３工程において、「パーフルオロアルカンスルホンアミドと有機塩基との塩」とアンモニアを含む溶液に対し、該溶液からアンモニアを分離除去する際、０．０２ＭＰａ～０．１ＭＰａの圧力条件下、２０℃～８０℃で加熱することで行うことを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。

[請求項6] 請求項１乃至５の何れかの方法で（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を製造し、次いで、該（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド塩にアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、又はアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩を反応させることを特徴とする、式［３］：

[化12]



[3]

［式［３］中、R_fは請求項１の式［１］と同じ。Ｍはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。ｎは該当する金属の価数と同数の整数を示す。］

で表される（フルオロスルホニル）パーフルオロアルカンスルホニルイミド酸金属塩の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C303/36(2006.01)i, *C07C311/48*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C303/36, C07C311/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY/CASREACT(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5874616 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 23 February 1999 (23.02.1999), examples & WO 1997/023448 A1 & EP 904265 A1	1-6
Y	JP 7-53504 A (Bayer AG.), 28 February 1995 (28.02.1995), paragraphs [0003] to [0007], [0022] to [0027] & US 5399756 A column 1, line 19 to column 2, line 9; column 3, line 59 to column 5, line 31 & EP 636606 A1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 January 2016 (21.01.16)	02 February 2016 (02.02.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/027867 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraphs [0016] to [0020], [0046] to [0049] & US 2012/0165571 A1 paragraphs [0023] to [0030], [0075] to [0081] & EP 2476666 A1	1-6
Y	FOROPOULOS, Jr. J. and DESMARTEAU, D., Synthesis, Properties, and Reactions of Bis ((trifluoromethyl)sulfonyl) Imide, $(CF_3SO_2)_2NH$, Inorganic Chemistry, 23(23), 1984, p.3720-3723	1-6
Y A	JP 11-209338 A (Central Glass Co., Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), paragraphs [0027] to [0059] (Family: none)	6 1-5
Y A	JP 2013-241353 A (Central Glass Co., Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), paragraphs [0073] to [0087] (Family: none)	6 1-5
A	JP 2011-57666 A (Mitsubishi Materials Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), & US 2013/0137899 A1	1-6
A	JP 2011-1370 A (Rhodia Chimie), 06 January 2011 (06.01.2011), & US 6271419 B1 & EP 1127036 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８２２３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C303/36(2006.01)i, C07C311/48(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C303/36, C07C311/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	US 5874616 A (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 1999.02.23, 実施例 & WO 1997/023448 A1 & EP 904265 A1	1-6
Y	JP 7-53504 A（バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト）1995.02.28, 段落【０００３】～【０００７】、【００２２】～【００２７】 &US 5399756 A（第１欄第１９行～第２欄第９行、第３欄第５９行～第５欄第３１行） & EP 636606 A1	1-6
Y	WO 2011/027867 A1（旭硝子株式会社）2011.03.10, 【００１６】～	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２１．０１．２０１６	０２．０２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３５５４
品川　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	【００２０】、【００４６】～【００４９】 & US 2012/0165571 A1（段落［００２３］～［００３０］、［００７５］～［００８１］）& EP 2476666 A1	
Y	FOROPOULOS, Jr. J. and DESMARTEAU, D., Synthesis, Properties, and Reactions of Bis((trifluoromethyl)sulfonyl) Imide, $(CF_3SO_2)_2NH$, Inorganic Chemistry, 23(23), 1984, p.3720-3723	1-6
Y A	JP 11-209338 A（セントラル硝子株式会社）1999.08.03, 段落【００２７】～【００５９】（ファミリーなし）	6 1-5
Y A	JP 2013-241353 A（セントラル硝子株式会社）2013.12.05, 段落【００７３】～【００８７】（ファミリーなし）	6 1-5
A	JP 2011-57666 A（三菱マテリアル株式会社）2011.03.24, & US 2013/0137899 A1	1-6
A	JP 2011-1370 A（ロディア・シミ）2011.01.06, & US 6271419 B1 & EP 1127036 A1	1-6