

# 公 告 本

申請日期	90 年 12 月 4 日
案 號	90130025
類 別	H01M 4/60, H01G 9/025

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書 529199

一、發明 名稱	中 文	低熔點之磷-硼酸鹽
	英 文	Phosphorus-borates with low melting points
二、發明人 創作	姓 名	(1) 麥克·史密特 Schmidt, Michael (2) 俄斯·威爾思-波曼 Welz-Biermann, Urs (3) 喬利案·沃恩 Vaughan, Julian
	國 籍	(1) 德國                      (2) 德國                      (3) 英國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

申請日期	90 年 12 月 4 日
案 號	90130025
類 別	

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 肯·沙東 Seddon, Ken (5) 安德魯·唐納 Downard, Andrew
	國 籍	(4) 英國 (5) 加拿大
三、申請人	住、居所	(4) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	代 表 人 姓 名	(5) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權歐洲 2001年11月28日 01 127468.5 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 發明之範圍

本發明關於磷硼酸鹽，用於其製備之方法及這些鹽類在一次電池、二次電池、電容器、超級電容器及/或原電池組中之用途。再者，本發明關於這些鹽類用於液壓液體、導電鹽類、觸媒、溶劑、電解液或起始化合物。

微弱締結的鹽類係許多電解液的主要成分。其係有用於電化學電池例如電池、電氣零件例如電容器、雙層電容器、超級或超高電容器，還可用於有機合成，尤其是觸媒。

無溶劑離子液或「低溫熔融鹽類」首次於美國專利案號 2,446,331 中揭示。這些最初的熔融鹽類之缺點及伴隨任何含強路易斯酸例如三氯化鋁之無溶劑離子液體的嚴重問題在於曝露於溼氣而釋放出毒性氣體。在室溫下作業熔融受到使用三氯化鋁及氯化 1-乙基-3-甲基咪唑(EMI)所抑制。威爾克斯及塔渥爾克在 1992 年發表新的無溶劑離子液體，四氟化硼 EMI 及醋酸 EMI(1992 年，化學協會期刊，第 965 頁)。無論如何，這些離子介質遭遇到像先前化合物相同的關於溼氣的問題。因為四氟化硼及醋酸陰離子以較低的電位下氧化，其不適合用於電化學電池中。

美國專利案號 5,827,602 教導含許多雜環有機陽離子及醯胺或溴苯辛作為相反陰離子的離子液體。這些離子液體展現出良好的傳導性質。這些鹽類的缺點在於起始化合物製備昂貴，尤其是陰離子的製備。

因此，需要提供無溶劑離子液體其展現出寬廣溫度範

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

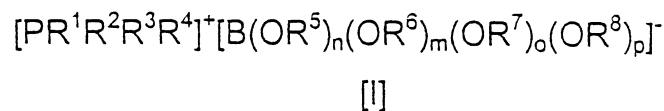
線

## 五、發明說明(2)

圖之熔融狀態，同時適用於電化學應用且其製備係經濟的。

本發明還有一個問題係提供更具能量的及更安定的一次及二次電池、電容器、超級電容器及原電池組。

這個問題係根據本發明藉著提供通式 [I] 之新穎鹽類而解決，



其中

在彼此獨立的各別例子中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  表示  $\text{C}_{1-20}$  線性、分支或環狀，飽和或不飽和的脂肪族基或  $\text{C}_{6-20}$  芳香族或雜芳香族基，

其中脂肪族、芳香族或雜芳香族基可能包含一個或更多醚官能基及/或可能還被取代，較佳地還被至少一種此式  $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$  所表示之基所取代，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ ，

在彼此獨立的各別例子中， $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  表示  $\text{C}_{6-20}$  芳香族或雜芳香族基，其還可能被至少一個鹵基所取代，較佳地一個氟或氯基及/或至少一個式子  $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$  所表示的基，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ ，或  $\text{C}_{1-8}$  線性、分支或環狀，飽和或不飽和的脂肪族基，其還可能被至少一個鹵基所取代，較佳地氟或氯基及或至少一個式子  $-\text{N}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)_2$ 、 $-\text{O}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$ 、 $-\text{SO}_2(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$  或  $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$  所表示的基，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(3)

或羧基、二羧基或羧基，線性、分支或環狀，飽和或不飽和的  $C_{1-8}$ 脂肪族基或  $C_{6-20}$ 芳香族或雜芳香族基，其還可能被至少一個鹵基所取代，較佳地氟或氯基及或至少一個式子  $-N(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)_2$ 、 $-O(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$ 、 $-SO_2(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$  或  $-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$  所表示的基，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ ，

其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  其中至少有兩個官能基可能彼此由單鍵或雙鍵鍵結，

且  $0 \leq n, m, o, p \leq 4$  且  $m + n + o + p = 4$

其中以下鹽類係排除在外：

雙[水楊酸基(2-)]硼酸(III)-四丁基鎂、

四[1-萘酚基(1-)]-硼酸-四苯基鎂、

雙[2-羧基(2-), O, O']-硼酸-四苯基鎂、

四丁氧基(1-)-硼酸-四苯基鎂、

四(1,1'-二苯基-4,4'-二醇基)-硼酸-四苯基鎂、

雙[2,3-萘二基(2-), O, O']-硼酸-四苯基鎂。

在較佳的具體例中本發明關係到鹽類，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  中至少有兩個官能基係一致及/或彼此由單鍵或雙鍵鍵結。

還更佳的具體例關係到鹽類，其中  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  中至少有兩個官能基係一致及/或彼此由單鍵或雙鍵鍵結。

更佳的鹽類係那些，其中至少一個官能基，在彼此獨立的各別例子中  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  表示選自苯基、萘基、蔥基、菲基、吡啶基、吡拉辛基或嘧啶基之基，其可能還被

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

至少一個鹵基所取代，較佳地氟或氯基及/或至少一個式子  $C_qF_{(2q+1-x)}H_x$  所表示之官能基，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ 。

又更佳的鹽類係那些，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  之中至少一個官能基表示苯基或  $C_{1-20}$  烷基，最佳地  $C_6H_{13}$  或  $C_{14}H_{29}$  烷基。

在最佳的具體例中本發明關係到鹽類，其中  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  中至少有兩個官能基表示 2,2'-雙苯基-二醇基 (2')O,O'-、1,2-苯-二醇基(2-)O,O'-或水楊酸基(2-)官能基。

再者，最佳的鹽係那些，其中

$[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]$  表示雙 [2,2'-二苯基-二醇基 (2')O,O']-硼酸、雙 [1,2-苯-二醇基(2-)O,O']-硼酸或雙 [水楊酸基(2-)]硼酸。

本發明之鹽類提供許多優點。其對水解並不敏感。分解之傾向極低。其具有高熱安定性且其係溶於大部分的標準非質子溶劑，即使在低黏度非極性溶劑例如甲苯或己烷。除此之外，這些鹽類證明高達攝氏數百度之極大範圍其中其係處於安定的熔融態。舉例來說，

$[P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})][B(OC)(O)(C_6H_4)O_2]$  從  $-150$  至  $+300^\circ C$  係液體。因此，這些鹽類適合許多應用，例如電化學應用或液壓液體，或適於有機反應之觸媒或當作高反應性化學物之鈍性溶劑。其特別有用於當作電解液的鹽類。包含該鹽類之電解液係電化學安定的，耐溫度及溼度。還有，此類電解液證明在電池中有優良的周期性行為及性能。

本發明還有一個觀點關於製備鹽類之方法，其中鹽類

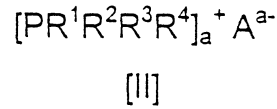
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

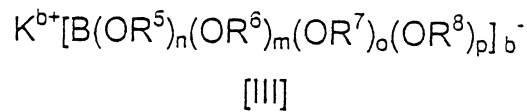
訂

線

## 五、發明說明(5)



及鹽類通式 [III]



其中

A-表示陰離子，a=1至3，較佳地 a=1，更佳者陰離子選自氯、溴或碘，

K+表示陽離子，b=1至3，較佳地 b=1，更佳者陽離子選自氫、鋰、鉀、鈉、銀或  $\text{NR}^1_4^+$ ，

且  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及  $\text{R}^8$ 、n、m、o、p 如申請專利範圍第1項所代表的，

係溶於適當的溶劑且混合，最後的鹽類係分離及/或純化。

熟於此藝之士所習知的標準方法可能用於得到鹽類之分離及/或純化。

在較佳的具體例中得到的鹽類係藉由沉澱、離子交換層析法，或者如果  $\text{K}^+$ 表示氫的話，藉由蒸發分離副產物  $\text{K}^+\text{A}^-$ 而純化。

許多適合的非質子溶劑可用於該鹽類之製備，例如，舉例來說，酯類、醚類、碳酸鹽、腈化物、磺酸酯類、甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

苯、二氯甲烷、三氯甲烷。

較佳的適合溶劑係乙醯腈、THF(四氫呋喃)或這些溶劑當中至少兩種之混合物。

更佳的適合溶劑係非質子溶劑，較佳地乙醯腈或THF(四氫呋喃)或至少兩種非質子溶劑之混合物，其中得到的鹽 $K^+A^-$ 係無法溶解的。

混合式[II]及[III]鹽類之較佳的溫度範圍係0至100°C，更佳地0至50°C而最佳地10至40°C。

在較佳的具體例中該反應係於溶劑或溶劑混合物中進行其正好適用於二次或一次電池、電容器、超級電容器或原電池。

正好適用於二次或一次電池、電容器或原電池之較佳溶劑或溶劑混合物係有機碳酸鹽類，較佳地碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸甲酯丙酯或這些溶劑當中至少兩種的混合物。

根據本發明之方法提供高產量含有微量不純物之近乎純的鹽類。通常進行該反應以獲得定量產量且只有痕量的不純物。如果需要的話，該鹽類可能再根據標準方法純化，舉例來說，藉著在適當溶劑或溶劑混合物中再結晶。適當溶劑或溶劑混合物能輕易地藉由初步實驗選出。根據發明製備的方法係簡單的、有效的且沒有任何複雜的或危險的步驟。

還有一個觀點，本發明關於至少一種根據發明之鹽類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

之單獨或與再其他鹽類及/或添加物合併使用於一次電池、二次電池、電容器、超級電容器及/或原電池組。

該鹽類適合於製備電解液，較佳地一次電池、二次電池、電容器、超級電容器及/或原電池組用之電解液。此電解液包含本發明至少一種化合物。溶解的或固態電解液之製備係一般電化學領域方面的專家所習知的(舉例來說：林鄧，電池參考書，第二版，麥格羅希爾有限公司，紐約1995年；巴塞爾及高爾，溶液化學：馬馬托呔及波波呔(出版者)非水溶液化學之現代電化學技術中截錄的，現今發展，VCH 魏萊葛門史考呔，威海曼1994)。電解液可以製備成溶液或固態材料。固態電解液可能係包含交連聚合物及至少一種導電鹽類之聚合物電解液或至少一種導電鹽類及任意交連聚合物以外還包含至少一種溶劑之凝膠電解液。

在較佳的具體例中，這些電解液含有0.01至3莫耳/升電解質之鹽類濃度，較佳地0.01至2莫耳/升，最佳地0.1至1.5莫耳/升。

根據本發明之電解液提供在電池、電容器及原電池組之大部分用途中優良的電化學性質。這些電解液提供優良的導電度以及安定性及安全性。

本發明還有一個觀點關於包含本發明中至少一種鹽類之一次電池、二次電池、電容器、超級電容器及/或原電池組。

本發明還有一個觀點關於包含至少一種通式[I]化合物之液壓液體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

根據本發明之一次電池、二次電池、電容器、超級電容器及/或原電池組或液壓液體係適於極端狀況下使用例如高溫或高溼度下而對於裝置或液體之性能或壽命沒有影響。

還有一個觀點本發明關於根據本發明之鹽類用作溶劑或在電化學裝置之電解液中當作導電鹽類。

較佳地，本發明之鹽類係用作有機化合物製備用之觸媒、溶劑、電解液或起始化合物。以下的實施例僅用以示範性的方法說明發明。該實施例並非為了以任何方法限制發明之概念。

以下的縮寫將用於下文：

BBPB      雙[2,2'-二苯基-二醇基(2')O,O']-硼酸

BBB      雙[1,2-苯-二醇基(2-)O,O']-硼酸

BSB      雙[水楊酸基(2-)]-硼酸

C<sub>6</sub>      C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

C<sub>14</sub>      C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

### 實施例 1 [(C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>14</sub>)] [BBPB] 之合成及特徵

Li[BBPB] (2.61克，6.75毫莫耳)及[(C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>14</sub>)] [Cl] (3.51克，6.75莫耳)兩者係各別完全地溶於150毫升乙醯腈中獲得澄清的、無色的溶液。前者加至後者初始時沒有產生任何變化。攪拌數分鐘之後產生微細的白色沉澱。在室溫下攪拌3小時之後該溶液透過經燒結的玻璃漏斗(#3)過濾以獲得澄清的、無色的濾液。藉由旋轉蒸發移除溶劑產生白色的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

泥漿，其係溶於125毫升的二氯甲烷中。此溶液用水反覆清洗(5 x 300毫升)直到溶液變澄清且顏色淡黃為止。藉由旋轉蒸發移除溶劑產生淡黃的、黏稠的液體。此係於真空下加熱至100°C以移除任何殘餘的溶劑。所有產生的產物，經鑑定為 $[(C_6)_3P(C_{14})][BBPB]$ ，係5.30克(90%)。

### 實施例2 $[(C_6)_3P(C_{14})][BBB]$ 之合成及特徵

Li[BBB] (1.87克，7.99毫莫耳)及 $[(C_6)_3P(C_{14})][Cl]$  (3.65克，7.03毫莫耳)兩者係各別完全地溶於100毫升 THF 中獲得澄清的、無色的溶液。這些係於250毫升的圓底燒瓶中組合且攪拌1小時，在該時期內未見到任何變化。然後反應混合物在冰浴中冷卻且添加20毫升己烷，產生模糊不清的、白色的沉澱。此混合物透過經燒結的玻璃漏斗(#3)過濾且藉由旋轉蒸發移除溶劑。得到的黃色液體係溶於100毫升的二氯甲烷中且用水反覆清洗(5 x 300毫升)。藉由旋轉蒸發移除溶劑產生澄清的、微粉紅色的液體，其在室溫下數小時後回復成固體。此沉澱係於真空下加熱至100°C以移除任何殘餘的溶劑。所有產生的這種固體，經鑑定為 $[(C_6)_3P(C_{14})][BBB]$ ，係4.07克(5.72毫莫耳，81%)。

-熔點：49°C；(超過200°C以上分解，未觀察到冰點)。

-溶解度：見表1

-分析計算  $C_{44}H_{76}BO_4P$ [%]：C，74.34；H，10.78；N，0.00。

-發現：C，74.09；H，10.98；N，0.00。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 10 )

$^1\text{H-NMR}$ [300百萬赫茲,  $\delta$  (TMS 溶於  $\text{CDCl}_3$ 中)]在  $25^\circ\text{C}$  在  $\text{CDCl}_3$ 中:  $\delta = 6.59$  (s, 8H, 陰離子); 2.17至0.88 (m, 68H, 陽離子)。

$^{13}\text{C-NMR}$ [75.45百萬赫茲,  $\delta$  (TMS 溶於  $\text{CDCl}_3$ 中)]在  $25^\circ\text{C}$  在  $\text{CDCl}_3$ 中:  $\delta = 152.06, 118.23, 108.94$  (s, 陰離子); 32.31-14.30(黏稠的 s, 陽離子)。

$^{31}\text{P-NMR}$ [121.49百萬赫茲]在  $25^\circ\text{C}$  在  $\text{CDCl}_3$ 中:  $\delta = 30.3$ 。

$^{11}\text{B-NMR}$ [160.46百萬赫茲,  $\delta$ ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 溶於  $\text{D}_2\text{O}$ 中)]在  $25^\circ\text{C}$  在  $\text{D}_6$ -丙酮中:  $\delta = 10.87$ 。

#### 實施例 3 [(C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>14</sub>)] [BSB]之合成及特徵

$\text{Li}[\text{BSB}]$  (5.75克, 19.84毫莫耳)及  $[(\text{C}_6)_3\text{P}(\text{C}_{14})][\text{Cl}]$  (10.29克, 19.81毫莫耳)兩者係各別完全地溶於75毫升乙醯腈中獲得澄清的、無色的溶液。這些係於500毫升的圓底燒瓶中組合。起初未見任何變化,但經過數秒以後產生白色沉澱。該反應係於室溫下攪拌1小時,在該時期內未再見到任何變化。透過經燒結的玻璃漏斗(#3)過濾獲得澄清的、無色的濾液及小量的白色粉末(氯化鋰)。藉由旋轉蒸發獲得白色的泥漿。此係溶於150毫升的二氯甲烷中且用水反覆清洗(8 x 300毫升),產生澄清的微黃的液體。藉由旋轉蒸發移除溶劑產生澄清的、無色的油類,其係於真空下加熱至  $90^\circ\text{C}$  以移除任何殘餘的溶劑。所有產生的這種固體,經鑑定為  $[(\text{C}_6)_3\text{P}(\text{C}_{14})][\text{BSB}]$ , 係14.51克(18.92毫莫耳, 96%)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (11)

- 在 -150至 300°C 之範圍內不見冰點/熔點。
- 溶解度：見表 1。
- 黏度：見表 2
- 電化學安定性：見圖 1
- 分析計算  $C_{44}H_{76}BO_4P$  [%]：C，72.05；H，9.99；N，0.00。
- 發現：C，70.70；H，10.16；N，0.05。
- $^1H$ -NMR[300百萬赫茲， $\delta$  (TMS 溶於  $CDCl_3$ 中)]在 25°C 在  $D_6$ -丙酮中： $\delta = 7.98$  (m, 2H)，7.25 (m, 2H)，6.73 (m, 4H)(陰離子)；2.21至 0.75(m, 68H, 陽離子)
- $^{31}P$ -NMR[121.49百萬赫茲]在 25°C 在  $D_6$ -丙酮中： $\delta = 33.5$ 。
- $^{11}B$ -NMR[160.46百萬赫茲， $\delta$ ( $BF_3 \cdot OEt_2$ 溶於  $D_2O$ 中)]在 25°C 在  $D_6$ -丙酮中： $\delta = 0.20$ 。

### 諸實施例鹽類之物理化學特徵

#### 實施例 4 溶解度之測定

溶解度藉由混合將近 0.5 毫升的離子液體與相同量之有機溶劑且搖晃，僅定性地測定。所有樣品經過數小時之後第二次檢查以確認，未發生緩慢的相分離。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(12)

表1 [R<sub>4</sub>P][X] (X = BBB、BSB、BBPB；R<sub>4</sub>P=(C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>14</sub>)之溶解度，

溶劑	[R <sub>4</sub> P][BB]	[R <sub>4</sub> P][BSB]	[R <sub>4</sub> P][BBPB]
水	N	N	N
丙酮	Y	Y	Y
異丙醇	Y*	Y	Y*
二乙醚	Y	Y	Y
四氫呋喃	Y	Y	Y
二氯甲烷	Y	Y	Y
氯仿	Y	Y	Y
己烷	N**	N**	Y
甲苯	Y	Y	Y
乙醯腈	Y*	Y*	Y*

Y 表示溶解，N 表示不溶解

\*必需緩和加熱

\*\*混合物變得混濁，然後分成兩個澄清的層

實施例5 黏度之測定

黏度係使用 LVDV-II 布列克飛爾圓錐及盤式黏度計(精確度1%，再現性0.2)。黏度計之樣品杯係利用路厄及噴氣接頭銜接，以致乾燥二氮之正電流係於測量期間得以維持，由此避免大氣溼氣之吸吸。樣品杯係包覆著循環水浴其係藉由循環器浴格蘭特 LTD 6G(精確度+0.1°C)。

表2：[R<sub>4</sub>P][X] (X = BBB、BSB、BBPB；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

 $R_4P=(C_6)_3P(C_{14})$ 之黏度

溫度	[R <sub>4</sub> P]	[R <sub>4</sub> P]	[R <sub>4</sub> P]
(°C)	[BSB]	[BBB]	[BBPB]
5	7334	-	95020
10	4241	-	59233
15	2663	6184	33737
20	1730	3735	20660
25	1164	2439	12813
30	801.4	1593	8245
35	566.3	1087	5453
40	407.0	739.8	3675
45	300.4	538.1	2703
50	229.6	386.7	1953
55	171.4	288.3	1393
60	132.6	217.2	1022
65	106.3	168.2	759.0
70	85.1	126.3	550.7
75	68.4	100.2	333.9
80	56.4	81.0	209.2
85	47.2	65.2	173.0
90	39.9	50.2	177.8
95	34.1	40.91	

實施例 6  $[(C_6)_3P(C_{14})][BSB]$ 之電化學安定性測定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

低熔點之磷—硼酸鹽

本發明關於磷硼酸鹽，用於其製備之方法及這些鹽類在一次電池、二次電池、電容器、超級電容器及/或原電池組中之用途。再者，本發明關於這些鹽類用於液壓液體、導電鹽類、觸媒、溶劑、電解液或起始化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

Phosphorus-borates with low melting points



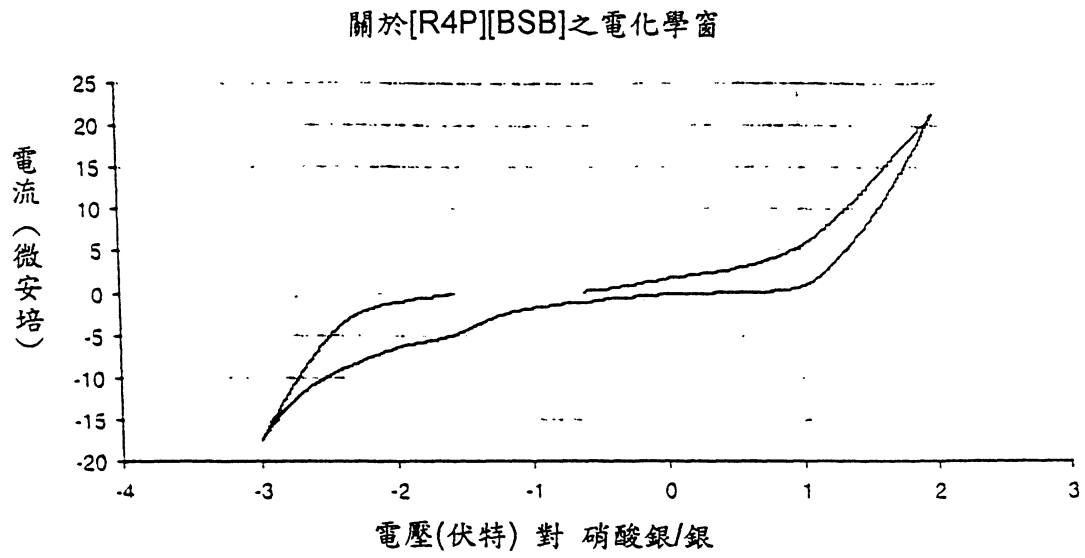
The present invention relates to phosphorous borates, methods for their preparation and to the use of these salts in primary batteries, secondary batteries, condensators, supercondensators and/or galvanic cells.

Furthermore, the present invention relates to the use of these salts as hydraulic liquid, conducting salt, catalyst, solvent, electrolyte or starting compound.

訂

線

237086

圖 1:  $[(C_6)_3P(C_{14})][BSB]$ 之電化學安定性

## 五、發明說明 ( 14 )

所有電化學實驗係利用 EG&G PARC 283 型恆電位器/恆流器透過 IEEE-488 匯流排連至個人電腦進行且使用 EG&G PARC 270/250 型研究電化學 4.23 版軟體控制。正的反饋  $iR$  補償係用於溶液電阻該產生的閾值誤差。該電化學電池係由生化分析系統有限公司 (BAS) 購得的材料建構。該非水溶液型參考電極係銀線浸於溶於 [bmin][NO<sub>3</sub>] 離子液體中含 0.100 莫耳 L-1 硝酸銀溶液之玻璃試管中，其係藉由石英玻璃塞子分隔。所有記載的電位皆以銀 (I)/銀電偶為參考。該相反電極係白金線圈正好浸在總體溶液中。關於伏安法，使用之工作圓盤電極係白金 (面積 =  $2.01 \times 10^{-2}$  平方公分) 及玻璃石墨 (面積 =  $7.07 \times 10^{-2}$  平方公分)。該溶液係置於裝配合電極及氮氣管線用洞孔之鐵氟隆杯之小玻璃瓶中。

### 圖式簡單說明

圖 1 顯示本發明實施例 3 之鹽的電化學安定性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

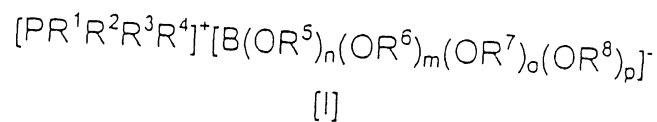
附件 A：

第 90130025 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 11 月 29 日修正

1. 一種如通式 [I] 之鹽類，



其中

在彼此獨立的各別例子中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  表示  $\text{C}_{1-20}$  線性、分支或環狀，飽和或不飽和的脂肪族基或  $\text{C}_{6-20}$  芳香族或雜芳香族基，

其中脂肪族、芳香族或雜芳香族基可能包含一個或更多醚官能基及 / 或可能還被取代，較佳地還被至少一種此式  $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$  所表示之基所取代，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ ，

在彼此獨立的各別例子中， $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  表示  $\text{C}_{6-20}$  芳香族或雜芳香族基，其還可能被至少一個鹵基所取代，較佳地一個氟或氯基及 / 或至少一個式子  $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$  所表示的基，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ ，

或  $\text{C}_{1-8}$  線性、分支或環狀，飽和或不飽和的脂肪族基，其還可能被至少一個鹵基所取代，較佳地氟或氯基及或至少一個式子  $-\text{N}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)_2$ 、 $-\text{O}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$ 、 $-\text{SO}_2(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$  或  $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$  所表示的基，其中  $1 \leq q \leq 6$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

且  $0 \leq x \leq 2q+1$ ，

或羧基、二羧基或羧基，線性、分支或環狀，飽和或不飽和的  $C_{1-8}$ 脂肪族基或  $C_{6-20}$ 芳香族或雜芳香族基，其還可能被至少一個鹵基所取代，較佳地氟或氯基及或至少一個式子  $-N(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)_2$ 、 $-O(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$ 、 $-SO_2(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$  或  $-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$  所表示的基，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ ，

而且其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  其中至少有兩個官能基可能彼此由單鍵或雙鍵鍵結，

且  $0 \leq n$ 、 $m$ 、 $o$ 、 $p \leq 4$  且  $m + n + o + p = 4$

其中以下鹽類係排除在外：

雙[水楊酸基(2-)]硼酸(III)-四丁基鎂、

四[1-萘酚基(1-)]-硼酸-四苯基鎂、

雙[2-羧基(2-), O, O']-硼酸-四苯基鎂、

四丁氧基(1-)-硼酸-四苯基鎂、

四(1,1'-二苯基-4,4'-二醇基)-硼酸-四苯基鎂、

雙[2,3-萘二醇基(2-)O, O']-硼酸-四苯基鎂。

2. 如申請專利範圍第1項之鹽類，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  之中至少有兩個基係一致及/或彼此由單鍵或雙鍵所鍵結。

3. 如申請專利範圍第1或2項之鹽類，其中  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  中至少有兩個基係一致及/或彼此由單鍵或雙鍵所鍵結。

4. 如申請專利範圍第1或2項之鹽類，其中至少一個官

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

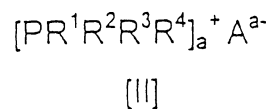
能基，在彼此獨立的各別例子中  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  表示選自苯基、萘基、蔥基、菲基、吡啶基、吡拉辛基或嘧啶基之基，其可能還被至少一個鹵基所取代，較佳地氟或氯基及 / 或至少一個式子  $-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$  所表示之官能基，其中  $1 \leq q \leq 6$  且  $0 \leq x \leq 2q+1$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鹽類，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  之中至少一個官能基表示苯基或  $C_{1-20}$  烷基，最佳地  $C_6H_{13}$  或  $C_{14}H_{29}$  烷基。

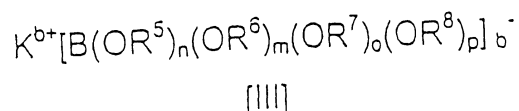
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鹽類，其中  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  中至少有兩個官能基表示 2,2'-雙苯基-二醇基 (2')O,O'-、1,2-苯-二醇基 (2-)O,O'- 或水楊酸基 (2-)。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鹽類，其中  $[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]^-$  表示雙 [2,2'-二苯基-二醇基 (2')O,O']-硼酸、雙 [1,2-苯-二醇基 (2-)O,O']-硼酸或雙 [水楊酸基 (2-)] 硼酸。

8. 一種用於製備鹽類之方法，其特徵為令通式 [II] 鹽類



及通式 [III] 鹽類



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

其中

$A^-$  表示陰離子， $a=1$ 至3，較佳地  $a=1$ ，更佳者陰離子選自氟、溴或碘，

$K^+$  表示陽離子， $b=1$ 至3，較佳地  $b=1$ ，更佳者陽離子選自氫、鋰、鉀、鈉、銀或  $NR^1_4^+$ ，

且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $o$ 、 $p$  如申請專利範圍第1項所表示的意義，

於0至100°C的溫度溶於適當的溶劑且混合，將所形成鹽類分離及/或純化，較好藉由沉澱、離子交換層析法，或者如果  $K^+$  表示氫的話，藉由蒸發分離副產物  $K^+A^-$  而進行，

其中適合溶劑係乙腈、THF(四氫呋喃)、有機碳酸酯類或這些溶劑當中至少兩種之混合物。

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中所形成的鹽  $K^+A^-$  係無法溶解在該溶劑中。

10. 如申請專利範圍第8或9項之方法，其中混合[II]及[III]式鹽類之較佳的溫度範圍係0至50°C，更佳地10至40°C。

11. 如申請專利範圍第8或9項之方法，其中該反應係於直接適用於二次或一次電池、電容器、超級電容器或原電池組之溶劑或溶劑混合物中進行。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該溶劑係有機碳酸酯類，較佳地碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸甲酯丙酯或這些溶劑當中至少兩種的混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第1或2項之鹽類，其係單獨或與再其他鹽類及/或添加物合併使用於電解液、液壓液體、一次電池、二次電池、電容器、超級電容器及/或原電池組。

14. 一種電解液，較佳地用於一次電池、二次電池、電容器、超級電容器及/或原電池組，其特徵為包含至少一種如申請專利範圍第1或2項通式[I]之鹽類。

15. 如申請專利範圍第14項之電解液，其中該電解液之鹽類濃度係0.01至3莫耳/升，較佳地0.01至2莫耳/升，最佳地0.1至1.5莫耳/升。

16. 如申請專利範圍第1或2項之鹽類，其係用於離子液或用作電化學裝置之電解液中之導電鹽類。

17. 如申請專利範圍第1或2項之鹽類，其係用作觸媒、溶劑、電解液或製備有機化合物用之起始化合物。

18. 一種一次電池，其特徵為包含至少一種如申請專利範圍第1或2項通式[I]之鹽類。

19. 一種二次電池，其特徵為包含至少一種如申請專利範圍第1或2項通式[I]之鹽類。

20. 一種電容器，其特徵為包含至少一種如申請專利範圍第1或2項通式[I]之鹽類。

21. 一種超級電容器，其特徵為包含至少一種如申請專利範圍第1或2項通式[I]之鹽類。

22. 一種原電池組，其特徵為包含至少一種如申請專利範圍第1或2項通式[I]之鹽類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

23. 一種液壓液體，其特徵為包含至少一種如申請專利範圍第1或2項通式[I]之鹽類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂