

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 669**

51 Int. Cl.:

C01B 21/086 (2006.01)

C01B 21/093 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2022** **E 22209476 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024** **EP 4332056**

54 Título: **Composición que comprende una sal de metal alcalino de bis(fluorosulfonil)imida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2025

73 Titular/es:

SPECIALTY OPERATIONS FRANCE (100.00%)
9, rue des Cuirassiers, Immeuble Silex 2, Solvay
69003 Lyon, FR

72 Inventor/es:

SCHMITT, ETIENNE;
ROQUES, NICOLAS;
BATT, ETIENNE y
DERRIEN, ETIENNE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 999 669 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

Composición que comprende una sal de metal alcalino de bis(fluorosulfonil)imida

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición que comprende una sal de metal alcalino de bis(fluorosulfonil)imida y al uso de una composición de este tipo en un electrolito para baterías.

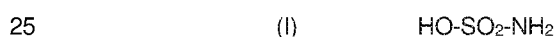
10 **Antecedentes**

Bis(fluorosulfonil)imida y sales de la misma, en particular la sal de litio de bis(fluorosulfonil)imida (LiFSI), son compuestos útiles en una diversidad de campos técnicos, incluyendo los electrolitos de baterías.

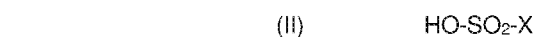
15 Se han descrito en la técnica varios métodos para la fabricación de LiFSI. Entre las diversas tecnologías descritas, la mayoría utiliza una reacción de fluoración con un agente fluorante en un disolvente.

También se han realizado muchos esfuerzos en la técnica para mejorar los métodos de fabricación de los compuestos intermedios que conducen a LiFSI, en particular con respecto a la pureza, el rendimiento y la reducción de costos.

20 El documento US 2014/0075746 (a nombre de Arkema France) describe un procedimiento para la preparación de una sal de bis(sulfonato)imida de fórmula: (III) $(SO_3^-)_2N^- (SO_3^-)_3C^+$, en donde C^+ representa un catión monovalente, comprendiendo el procedimiento la reacción de ácido amido-sulfúrico de fórmula:



con un ácido halo-sulfónico de fórmula:



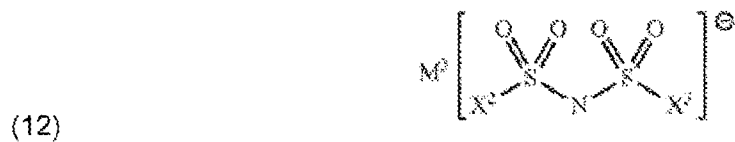
en donde X representa un átomo de halógeno, y comprendiendo una reacción con una base que es una sal formada con el catión C^+ . De acuerdo con una realización de un procedimiento de este tipo, la reacción entre compuestos de fórmula (I) y (II) se lleva a cabo en presencia de una primera base, para proporcionar una bis(sulfonil)imida de fórmula:



que luego se hace reaccionar con una segunda base, que es una sal formada con el catión C^+ para proporcionar el compuesto de fórmula (III) anterior.

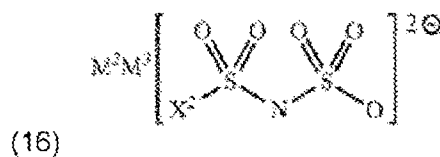
40 El compuesto de fórmula (III) así obtenido se purifica adicionalmente en agua u otros disolventes polares, tales como alcoholes.

45 El documento US 2017/0204124 (a nombre de Central Glass Company Limited) describe un complejo iónico que se dice que contribuye a la durabilidad a alta temperatura de una batería de electrolito no acuoso. Este documento de patente describe, entre otros compuestos de fórmula:



y

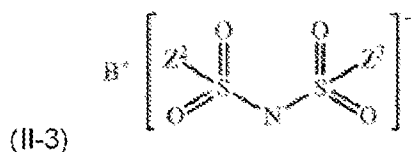
50



en donde

55 X^2 y X^3 son independientemente un átomo de flúor, o un grupo seleccionado de alquilo, alqueniilo, arilo, etc., y M^2 and M^3 son un protón, un catión metálico o un catión onio.

El documento US 2020/0328474 (a nombre de Central Glass Company Limited) describe, además, complejos iónicos que contienen - entre otros - compuestos de fórmula:



y



10 en donde cada uno de Z^2 , Z^3 y Z^5 puede ser un átomo de flúor y B^+ , C^+ y D^+ son cada uno un protón, un ion metálico o un ion onio.

La importancia de la pureza de las composiciones de electrolito que comprenden bis(fluorosulfonil)imida es conocida en la técnica.

15 Por ejemplo, el documento EP 3316381 (Nippon Shokubai) describe un material conductor líquido caracterizado por una turbidez reducida y un método para producir y purificar un material conductor de este tipo. Más en particular, el método de producción y purificación se caracteriza por filtrar una solución que contiene la sal de fluorosulfonilimida utilizando un filtro que comprende al menos un material seleccionado de celulosa, resina de poliéster, material de dióxido de silicio y carbono activado.

20 El documento WO 2007/025361 (Hydro-Quebec) describe un procedimiento para la purificación de un electrolito iónico que comprende al menos una sal de metal alcalino, teniendo el procedimiento al menos una etapa en la que se ponen en contacto partículas de al menos una sal de calcio. El procedimiento hace posible obtener electrolitos caracterizados, en particular, por un contenido en agua especialmente bajo. El Ejemplo 2 describe una solución de LiFSI en carbonato de etileno y gamma-butirolactona, que tiene un contenido en agua de 1000 ppm y un color amarillento, mientras que después de la purificación, el contenido en agua se reduce a 1 ppm y el color de la solución es claro.

25 El documento JP 2013-084562 (Nippon Shokubai CO., Ltd.) describe un electrolito que comprende un compuesto iónico y un ácido libre con menos de 25 ppm (en masa). Dicho electrolito se fabrica mezclando el compuesto iónico y un disolvente basado en hidrocarburo y/o un disolvente basado en carbonato, seguido de la destilación de algo o la totalidad del disolvente; y/o una etapa de poner en contacto con un tamiz molecular. Los ejemplos parten de composiciones en donde una bis(fluorosulfonil)imida de litio se dispuso en carbonato de etileno / carbonato de etilo y metilo, luego se realizó una etapa de tamiz molecular y la solución se almacenó después durante 2 meses en un entorno de temperatura de 25 °C.

30 El documento WO 2020/242015 (SK Chemicals Co., Ltd.) describe una solución de electrolito para una batería secundaria que comprende una combinación de una pequeña cantidad de estabilizador y un aditivo particular a base de sulfato y/o un aditivo de sulfonato, conservando dicha solución un color o transparencia inicial (inmediatamente después de la preparación de la solución de electrolito) durante un tiempo prolongado en un intervalo de temperaturas desde baja temperatura a alta temperatura.

35 El documento CN 112825371 (Zhuhai Cosmx Battery Co., Ltd.) describe que el rendimiento del ciclo y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería de iones de litio de alta tensión se pueden mejorar añadiendo el 1,3,6-hexanotrinitrilo al electrolito, y la cromaticidad del electrolito que contiene la sustancia se puede controlar controlando la cromaticidad del 1,3,6-hexanotrinitrilo, de modo que se puedan cumplir los requisitos de cromaticidad para la producción y el almacenamiento del electrolito de la batería de iones de litio.

40 El documento CN 113603069 (Jiangsu Huasheng Lithium Battery Material Co. Ltd.) describe un método para eliminar impurezas traza de bis(trifluorosulfon)imida de litio, que comprende: (1) añadir un buen disolvente a una mezcla de sal de bis(trifluorosulfon)imida de litio y un disolvente inerte para proporcionar un primer filtrado después de la filtración; (2) añadir un agente de desgerminación a dicho filtrado para formar una solución mixta para proporcionar un segundo filtrado después de la filtración; y (3) destilar dicho segundo filtrado a presión reducida para proporcionar un producto de sal de bis(trifluorosulfon)imida de litio. El índice del producto terminado de sal de litio de bis(fluorosulfona)imida cumple con una combinación de uno o más de lo siguientes: contenido de cromatografía iónica mayor que o igual a 99,5 por ciento, en donde los aniones de impureza de sulfato son menores que o iguales a 100 ppm, los aniones de impureza de fluoruro son menores que o iguales a 200 ppm, los aniones de contenido de ácido sulfámico son menores que o iguales a 10 ppm, los aniones de impureza de ácido fluorosulfónico son menores que o iguales a 10 ppm, las impurezas ácidas son menores

que o iguales a 100 ppm, la turbidez de la solución de carbonato de dimetilo al 10 por ciento es menor que o igual a 20 mg/L y la cromaticidad es menor que o igual a 20 Hazen.

Sumario de la invención

La solicitante es consciente de que a pesar de todos los intentos en la técnica, todavía existe la necesidad de una composición que comprenda una sal de metal alcalino de bis(fluorosulfonil)imida que muestre propiedades eléctricas mejoradas cuando se utiliza en aplicaciones de baterías, siendo dicha composición también fácil de preparar a escala industrial.

En particular, la solicitante se enfrentó al problema de proporcionar una composición que tuviera un menor contenido de impurezas en comparación con las composiciones conocidas en la técnica. De hecho, contrariamente a los métodos propuestos en la técnica, la solicitante se enfrentó al problema de proporcionar una composición que pueda prepararse a través de un método que sea el menos costoso cuando se implemente a escala industrial, en particular limitando o evitando el uso de compuestos peculiares en el método de fabricación, que disminuyen la necesidad de etapas de purificación adicionales.

La solicitante ha encontrado, sorprendentemente, una composición que comprende una sal de metal alcalino de bis(fluorosulfonil)imida, que se caracteriza por una cantidad específica de determinados compuestos. Ventajosamente, una formulación de este tipo se caracteriza por buenas propiedades eléctricas en comparación con composiciones actualmente disponibles en el comercio.

La composición de acuerdo con la presente invención se puede utilizar ventajosamente como electrolito en aplicaciones de baterías.

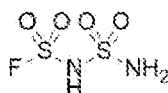
Divulgación de la invención

En la presente solicitud:

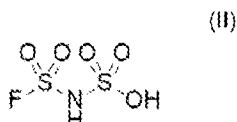
- todos los intervalos numéricos deben entenderse como que incluyen los límites, a menos que se especifique lo contrario;
- cualquier descripción, incluso aunque se describa en relación con una realización específica, es aplicable e intercambiable con otras realizaciones de la presente invención;
- en los casos en los que se dice que un elemento o componente está incluido en y/o se selecciona de una lista de elementos o componentes enumerados, debe entenderse que en realizaciones relacionadas explícitamente contempladas aquí, el elemento o componente también puede ser uno cualquiera de los elementos o componentes enumerados individualmente, o también puede seleccionarse de un grupo que consiste en dos o más de los elementos o componentes enumerados explícitamente; cualquier elemento o componente enumerado en una lista de elementos o componentes puede omitirse de dicha lista.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición [composición (COMP)] que comprende:

- al menos una sal de metal alcalino de bis(fluorosulfonil)imida [sal FSI];
- al menos una sal de metal alcalino de FSO₃⁻ en una cantidad de hasta 100 ppm, medida mediante cromatografía iónica;
- al menos un compuesto de fórmula (I) como se representa más adelante o una sal del mismo



- en una cantidad de hasta 100 ppm, medida mediante cromatografía iónica;
- al menos una sal de un compuesto de fórmula (II) como se representa más adelante o una sal de metal alcalino del mismo;



- en una cantidad de hasta 100 ppm, medida mediante cromatografía iónica;
- un contenido total de alcohol igual a o inferior a 20 ppm, medido mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza (HS-GC-FID) y
- un contenido de humedad igual a o inferior a 15 ppm, medido mediante titulación de Karl-Fisher.

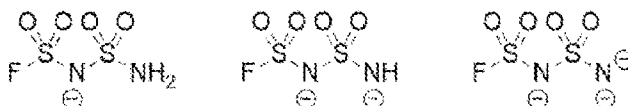
Preferiblemente, dicha composición (COMP) comprende al menos una sal de metal alcalino de FSO_3^- en una cantidad de 0,1 ppm a 100 ppm, preferiblemente de 0,5 ppm a 50 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 20 ppm e incluso más preferiblemente de 0,5 ppm a 5 ppm.

5 Preferiblemente, dicha composición (COMP) comprende dicho compuesto de fórmula (I) o la sal de metal alcalino del mismo en una cantidad de 0,1 ppm a 100 ppm, preferiblemente de 0,5 ppm a 50 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 20 ppm e incluso más preferiblemente de 0,5 ppm a 5 ppm.

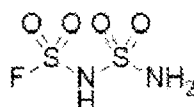
10 Preferiblemente, dicha composición (COMP) comprende dicho compuesto (II) en una cantidad de 0,5 ppm a 100 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 50 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 20 ppm e incluso más preferiblemente de 0,5 ppm a 5 ppm. Como se explicará más adelante en la sección experimental, las cantidades descritas arriba en esta memoria para el compuesto (II) se miden mediante cromatografía iónica y se calculan en base al factor de respuesta SO_4^{2-} .

15 En aras de la claridad, debe entenderse que los compuestos (I) y (II) existen como se representa arriba o en sus formas desprotonadas.

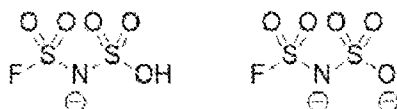
Por ejemplo, el compuesto (I) existe de la siguiente manera:



20 y/o

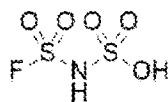


De manera similar, el compuesto (II) existe de la siguiente manera:



25

y/o



30 Preferiblemente, dicho metal alcalino en cada una de las sales FSI , en FSO_3^- , en la sal de metal alcalino del compuesto de fórmula (I) y en la sal de metal alcalino del compuesto de fórmula (II) se selecciona de litio, sodio y potasio.

30

Preferiblemente, dicha composición (COMP) es una composición líquida.

De acuerdo con esta realización, la composición (COMP) comprende, además, al menos un disolvente [disolvente (S1)].

35 Preferiblemente, dicho al menos un disolvente (S1) se selecciona del grupo que comprende, más preferiblemente que consiste en: carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, γ -butirolactona, γ -valerolactona, dimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 4-metil-1,3-dioxolano, formiato de metilo, acetato de metilo, propionato de metilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo, sulfolano, 3-metilsulfolano, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metiloxazolidinona, acetonitrilo, valeronitrilo, benzonitrilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, nitrometano y nitrobenzeno.

40

Incluso más preferiblemente, dicho disolvente (S1) se selecciona de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, tetrahidrofurano, carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo y acetato de n-butilo, incluso disolventes más preferidos incluyen carbonato de dimetilo,

carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo y acetato de n-butilo. Ventajosamente, dicho disolvente (S1) se selecciona de carbonato de etilo y metilo y acetato de n-butilo.

5 Más preferiblemente, dicha composición (COMP) comprende de 1 a 70 % en peso, incluso más preferiblemente de 5 a 50 % en peso y todavía más preferiblemente de 15 a 40 % en peso de dicha al menos una sal de metal alcalino de bis(fluorosulfonil)imida basado en el peso total de dicha composición líquida.

10 Ventajosamente, todas las materias primas utilizadas para fabricar la composición (COMP), incluyendo los reaccionantes, muestran preferiblemente una pureza muy alta.

Preferiblemente, el contenido de componentes metálicos, tales como Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Cr, Ni, Zn en materias primas y reaccionantes de este tipo, es inferior a 10 ppm, más preferiblemente inferior a 5 ppm, o inferior a 2 ppm.

15 El método para fabricar la composición (COMP) de acuerdo con la presente invención no está limitado.

Por ejemplo, de acuerdo con una realización, la composición (COMP) puede fabricarse mediante un método que comprende las siguientes etapas:

- 20 (a) hacer reaccionar bis(clorosulfonil)imida (HCSI) o una sal de la misma y fluoruro de amonio en un disolvente, de modo que se proporcione bis(fluorosulfonil)imida de amonio (NH₄-FSI) en forma de suspensión;
 (b) filtrar la suspensión obtenida en la etapa (a);
 (c) añadir un anti-disolvente, de manera que precipite la NH₄-FSI en forma de un sólido;
 (d) hacer reaccionar la NH₄-FSI obtenida en la etapa (c) con al menos un agente de salificación que comprende al menos una sal de metal alcalino en un disolvente, de manera que se obtenga la composición (COMP).

25 Las etapas (a) a (d) se pueden llevar a cabo en modo discontinuo, semi-discontinuo o continuo.

30 Preferiblemente, la HCSI está en forma de un sólido o en su estado fundido. Más preferiblemente, cuando la HCSI se proporciona en su estado fundido, antes de la etapa (a) se realiza una etapa de precalentamiento de la HCSI a una temperatura de al menos 40 °C. Ventajosamente, dicha etapa de precalentamiento se realiza a una temperatura superior a 40 °C. Más preferiblemente, dicha etapa de precalentamiento se realiza a una temperatura inferior a 150 °C.

35 Como se utiliza arriba y dentro de la presente invención, la expresión "fluoruro de amonio" incluye aductos NH₄F y HF de fluoruro de amonio, por ejemplo NH₄F(HF)_n, en donde n es 1 a 10, preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente NH₄F.HF o NH₄F(HF)₂. El agente fluorante puede estar disponible comercialmente o producirse mediante un método conocido.

Preferiblemente, el fluoruro de amonio está en forma de un sólido.

40 De acuerdo con una realización preferida, el fluoruro de amonio es anhidro. Más preferiblemente, el contenido de humedad es de 500 ppm o menos.

La cantidad de fluoruro de amonio utilizada está preferiblemente entre 2 y 5 equivalentes por 1 mol de la bis(clorosulfonil)imida o la sal de la misma.

45 Preferiblemente, el disolvente de la etapa (a) se selecciona de disolventes orgánicos apróticos. Más preferiblemente, dicho disolvente se selecciona del grupo que comprende:

- 50 - carbonatos cíclicos y acíclicos, por ejemplo carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo,
 - ésteres cíclicos y acíclicos, por ejemplo gamma-butirolactona, gamma-valerolactona, formiato de metilo, acetato de metilo, propionato de metilo, acetato de etilo, propionato de etilo, acetato de isopropilo, propionato de propilo, acetato de butilo,
 - éteres cíclicos y acíclicos, por ejemplo, éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, dimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 4-metil-1,3-dioxano, 1,4-dioxano,
 55 - compuestos de amida, por ejemplo N,N-dimetilformamida, N-metiloxazolidinona,
 - compuestos de sulfóxido y sulfona, por ejemplo sulfolano, 3-metilsulfolano, dimetilsulfóxido, alcano o hidrocarburo aromático sustituido con ciano, nitro, cloro o alquilo, por ejemplo acetonitrilo, valeronitrilo, adiponitrilo, benzonitrilo, nitrometano, nitrobenzeno.

60 De acuerdo con una realización preferida, el disolvente orgánico para la etapa (a) se selecciona del grupo que consiste en acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de propileno, valeronitrilo y acetonitrilo.

De acuerdo con una realización preferida, el disolvente orgánico es anhidro.

La etapa (a) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de entre 0 °C y 200 °C, preferiblemente entre 30 °C y 150 °C y más preferiblemente entre 50 °C y 100 °C.

5 Preferiblemente, la etapa (a) se lleva a cabo a la presión atmosférica. Sin embargo, la reacción puede realizarse por debajo o por encima de la presión atmosférica.

10 El orden en que se añaden los reaccionantes no está limitado. De acuerdo con una realización preferida, el fluoruro de amonio se añade primero al disolvente orgánico. Luego, se puede añadir la bis(clorosulfonyl)imida o una sal de la misma al medio de reacción.

El método para fabricar la HCSI de partida o una sal de la misma no está limitado.

15 Por ejemplo, la HCSI se puede preparar haciendo reaccionar isocianato de clorosulfonyl y ácido clorosulfónico.

Preferiblemente, la HCSI se prepara bajo calentamiento, más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 180 °C.

20 La HCSI así obtenida se puede utilizar directamente en el método de acuerdo con la presente invención. Alternativamente, la HCSI así obtenida se puede purificar antes de ser utilizada en el método de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, una purificación de este tipo puede realizarse mediante destilación.

25 Preferiblemente, el anti-disolvente utilizado en la etapa (c) se selecciona del grupo que comprende, más preferiblemente consiste en: diclorometano, 1,2-dicloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1,2,2-tetracloroetano, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil t-butílico, pentano, hexano, heptano. Se prefiere particularmente el diclorometano.

30 Preferiblemente, dicha al menos una sal de metal alcalino en el agente de salificación utilizado en la etapa (d) se selecciona de litio, sodio y potasio.

Cuando el agente de salificación comprende litio como la sal de metal alcalino, entonces el agente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en cloruro de litio (LiCl), fluoruro de litio (LiF), carbonato de litio (Li₂CO₃), sulfato de litio (Li₂SO₄), carboxilato de litio (Li_n(RCO₂)_n), Li₂SiO₃, Li₂B₄O₇ y mezclas de los mismos.

35 Preferiblemente, el disolvente de la etapa (d) se selecciona de disolventes orgánicos apróticos. Más preferiblemente, dicho disolvente se selecciona del grupo que comprende los disolventes arriba detallados para la etapa (a).

40 De acuerdo con una realización preferida, el disolvente orgánico para la etapa (d) se selecciona del grupo que consiste en acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de propileno, valeritrilo y acetitrilo.

La etapa (d) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de entre -50 °C y 100 °C, preferiblemente entre -25 °C y 50 °C y más preferiblemente entre -5 °C y 10 °C.

45 Preferiblemente, la etapa (d) se lleva a cabo a la presión atmosférica. Sin embargo, la reacción puede realizarse por debajo o por encima de la presión atmosférica.

En un objeto adicional, la presente invención se refiere al uso de dicha composición (COMP) como una solución de electrolito no acuosa en una batería.

50 **[0062]** La presente invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo propósito es meramente ilustrativo y no pretende limitar el alcance de la divulgación.

EJEMPLOS

Métodos

55 Cromatografía iónica (IC). Las impurezas aniónicas se determinaron mediante IC utilizando un sistema Dionex ICS-3000 con detección de conductividad, con los siguientes componentes:

- columna: AS20 4*250 mm Analítico y AG20 4*50mm Protección
- 60 - supresor: ASRS 300-4mm, tipo adicional de agua externa.

Las cantidades de F⁻, Cl⁻, FSO₃⁻ (o LiFSOs) en soluciones de LiFSI se midieron cuantitativamente después de la calibración utilizando soluciones estándar comerciales (F⁻, Cl⁻) o muestras comerciales de KFSOs.

65 Las cantidades de los compuestos (I) y (II) se calcularon en función del factor de respuesta SO₄²⁻.

El contenido de alcohol se determinó mediante GC (sistema GC de red Agilent 6890N) equipado con detector FID e inyector de espacio de cabeza, con sistema de inyección dividida/sin división.

- 5 La pureza por ^{19}F -RMN de LiFSI se determinó utilizando el método de % de Área en un equipo Bruker advance NMR 300MHz.

Producto	$\text{FSO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{F}$	LiFSO_3	FSO_2NH_2
Desplazamiento químico en ppm	52,8	39,6	58,4

- 10 El contenido de humedad de las soluciones finales de LiFSI se determinó bajo una atmósfera inerte por medio de un titulador KF, tal como el dispositivo Mettler C30S.

Ejemplo 1 - Preparación de LiFSI Calidad A de acuerdo con la invención

- 15 **Síntesis de HCSI.** En un recipiente de 2 m³ revestido de vidrio equipado con deflectores, un árbol agitado mecánicamente, una columna de destilación DN300 revestida de vidrio y un intercambiador de calor, sensores de presión y temperatura y entradas y salidas de líquido y gas revestidas de vidrio, un respiradero de PTFE, juntas de PTFE y tanques receptores revestidos de vidrio, estando todo el sistema conectado a un depurador alcalino, se hicieron reaccionar isocianato de clorosulfonilo (983 kg) y ácido clorosulfónico (850 kg) calentando progresivamente a 100-120 °C, luego hasta 140-145 °C a lo largo de 22 h hasta que se detuvo el desprendimiento de gas. La mezcla de reacción se destiló con el fin de aislar una fracción de HCSI pura (1100 kg).

- 20 **Síntesis de amonio-FSI.** En un recipiente de 5 m³ revestido con PFA, equipado con deflectores revestidos con PFA, un árbol revestido con PFA agitado mecánicamente, conectores revestidos con PTFE e intercambiador de calor, estando todo el sistema conectado a un depurador alcalino, se introdujeron carbonato de etilo y metilo (3200 kg) y fluoruro de amonio anhidro (840 kg). La suspensión se homogeneizó antes de introducir progresivamente la HCSI (1098 kg) obtenida como se describió arriba, mientras se mantenía la temperatura de la mezcla por debajo de 80 °C. Después de completar la adición, la suspensión se calentó a 80 °C durante 22 h y se enfrió a temperatura ambiente (TA). La suspensión resultante se filtró y la torta se lavó con carbonato de etilo y metilo adicional (800 kg). El filtrado resultante (4639 kg) se transfirió a un recipiente de acero separado de 5 m³ equipado con un árbol agitado mecánicamente, deflectores, entradas y salidas de líquido y gas y un equipo de destilación. El filtrado se mezcló con agua (139 kg) y amoníaco acuoso al 25 % (30 kg) y se agitó a TA durante 1 h. A continuación, se separó por destilación el carbonato de etilo y metilo húmedo y el concentrado resultante (1482 kg) se filtró y se transfirió a un recipiente de 5 m³ revestido de vidrio equipado con deflectores, un árbol agitador mecánico y un intercambiador de calor. El concentrado filtrado se precipitó mediante la adición controlada de diclorometano (2400 kg). La suspensión resultante se filtró sobre un filtro de acero inoxidable de 5 m³ y la torta se lavó con diclorometano adicional (600 kg). La bis(fluorosulfonil)imida de amonio en bruto se aisló como un sólido húmedo y se secó adicionalmente para proporcionar un producto seco en bruto (888 kg). La NH_4FSI en bruto se dividió en 3 lotes y cada uno de los lotes se purificó por separado. Cada uno de los lotes se disolvió al 20 % en peso en trifluoroetanol a 60-65 °C en un recipiente de acero de 5 m³ equipado con deflectores, un árbol agitado mecánicamente, un intercambiador de calor, sensores de presión y temperatura y entradas y salidas de líquido y gas, un respiradero de PTFE, juntas de PTFE y tanques de recepción, estando todo el sistema conectado a un sistema de gestión de vapores orgánicos. Después de la disolución completa, se añadió 1,4-dioxano durante 3 h. Después de la adición completa de 1,4-dioxano, la suspensión se enfrió a 25 °C a lo largo de 3 h y se mantuvo a TA durante 12 h. La suspensión resultante se filtró y el sólido blanco así obtenido se lavó con TFE/dioxano (75/25 p/p). Este protocolo se repitió hasta que el perfil de impurezas alcanzó las especificaciones intermedias requeridas.

- 45 **Síntesis de LiFSI.** La litación se realizó en un recipiente revestido de vidrio de 5 m³ equipado con deflectores, un árbol agitado mecánicamente y un intercambiador de calor, de la siguiente manera. Se preparó una solución al 10 % en peso (basada en NH_4FSI) de NH_4FSI .dioxano en carbonato de metilo y etilo, se filtró y luego se sometió a una primera etapa de litación añadiendo 1,1 eq de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a presión atmosférica (Patm) y 0 °C a la solución. Esta mezcla se agitó a P_{atm} a lo largo de 22 h a 0 °C. Luego se realizó una segunda etapa de eliminación de amoníaco hasta que el contenido residual de NH_4^+ fue < 10 ppm y el contenido residual de 1,4-dioxano fue < 100 ppm. Posteriormente se filtraron los 3 lotes y los filtrados resultantes se sometieron a destilación.

- 55 Se obtuvieron tres lotes, conteniendo cada uno 30 % en peso de LiFSI en EMC, los cuales se caracterizaron por RMN, cromatografía de espacio de cabeza GC, cromatografía iónica, KF, ICP, turbidimetría, colorimetría y pH. Los resultados se presentan en la Tabla 1 como promedio.

Ejemplo Comparativo 1 - Preparación de LiFSI Calidad B de comparación

- 60 La solución de LiFSI empleada en el ejemplo 1 se prepara de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 3 de la solicitud de patente publicada como WO 2021/074142 (a nombre de Solvay SA).

[0074] Se obtuvieron tres lotes, conteniendo cada uno 30 % en peso de LiFSI en EMC, los cuales se caracterizaron por

ES 2 999 669 T3

RMN, cromatografía de espacio de cabeza GC, cromatografía iónica, KF, ICP y pH. Los resultados se presentan en la Tabla 1 como promedio.

Tabla 1

5

	Ejemplo 1 LiFSI Calidad A	Ejemplo Comp 1 (*) LiFSI Calidad B
FSO₃⁻	< 1 ppm	121,3 ppm
compuesto (I)	< 1 ppm	32,3 ppm
compuesto (II)	79,3 ppm	155 ppm
Alcohol	< 20 ppm	< 34 ppm
Humedad	11,3 ppm	34,0 ppm
F⁻	< 1 ppm	3 ppm (^)
Cl⁻	< 1 ppm	3 ppm (^)
pH	6,1	5,6
Na⁺	< 1 ppm	< 1 ppm
K⁺	< 1 ppm	2 ppm
Otros metales	< 1 ppm	< 1 ppm
(*) de comparación (^) valor obtenido en un solo lote < 1 ppm pretende indicar un valor por debajo del límite de cuantificación del método utilizado, pero por encima del límite de detección del método.		

Cada una de las composiciones que comprenden EMC y LiFSI preparadas como se describió arriba en el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 se utilizaron para preparar las formulaciones adecuadas para ser testadas en baterías de bolsa.

- 10 Se prepararon tres lotes de Formulación A de acuerdo con la invención. Se prepararon dos lotes de Formulación B de comparación. Las Formulaciones A y las Formulaciones B comprendían los ingredientes que se muestran a continuación:

	Formulaciones A	Formulaciones B(*)
LiPF ₆	1 M	1 M
Carbonato de etilo (EC)	30% v/v	30% v/v
Carbonato de etilo y metilo (EMC)	70% v/v	70% v/v
LiFSI calidad A	5 % en peso	-
LiFSI calidad B	-	5 % en peso
(*) comparación		

- 15 Se utilizó una solución comercial de LiFSI al 5 % en peso en EMC (considerada un punto de referencia en este campo técnico) como comparación adicional.

Las baterías de bolsa fueron las siguientes: NCM622/grafito de UTP (4,2V, 965,3 mAh). La temperatura de ensayo fue de 45 °C. Carga: 1C / 4,2V (CC-CV). Descarga: 1C / 3,0C (CC).

- 20 Las baterías se testaron para determinar la capacidad de descarga y el cambio de espesor. Los resultados se resumen en las siguientes tablas.

25

Tabla 2

	Capacidad de descarga inicial (mAh)	Capacidad de retención (%) después de 500 ciclos
Muestra Comercial(*)	896,7	73,5 %
Formulación A lote 1	906,7	73,1 %
Formulación A lote 2	906,2	73,4 %
Formulación A lote 3	904,6	73,3 %
Formulación B lote 1(*)	899,0	n/p
Formulación B lote 2(*)	898,0	n/p
(*) de comparación		

Tabla 3 - Cambio de espesor durante el ensayo de almacenamiento a 60 °C

	Muestra Comercial(*)	Formulación A1	Formulación A2	Formulación A3
Inicial	2,90 mm	2,91 mm	2,93 mm	2,92 mm
1 semana	12,11 mm	11,81 mm	11,78 mm	11,68 mm

ES 2 999 669 T3

2 semanas	12,59 mm	12,23 mm	12,24 mm	12,17 mm
3 semanas	12,49 mm	12,24 mm	12,30 mm	12,30 mm
4 semanas	12,66 mm	12,30 mm	12,55 mm	12,52 mm
delta (inicial-4 semanas)	436,6 %	422,7 %	428,3 %	428,8 %
(*) de comparación				

Como se muestra en la Tabla 2, las formulaciones de acuerdo con la presente invención mostraron una capacidad de descarga inicial mayor que el punto de referencia y después de 500 ciclos, mantuvieron una capacidad de retención equiparable al punto de referencia. De manera diferente, como se muestra en la Tabla 3, en comparación con el punto de referencia, las formulaciones de acuerdo con la presente invención tuvieron un cambio de espesor menor durante el ensayo de almacenamiento a 60 °C (lo que se debe a un menor desprendimiento y degradación de gases dentro de la batería de bolsa).

5

Por el contrario, las formulaciones B (de comparación) tenían una capacidad de descarga inicial inferior a 900, que era inferior a la inicial de las formulaciones A de acuerdo con la invención.

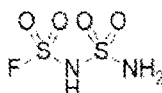
10

REIVINDICACIONES

1. Una composición [composición (COMP)], que comprende:

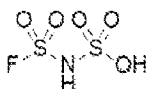
- al menos una sal de metal alcalino de bis(flurosulfonil)imida [sal FSI];
- al menos una sal de metal alcalino de FSO₃⁻ en una cantidad de hasta 100 ppm, medida mediante cromatografía iónica;
- al menos un compuesto de fórmula (I) como se representa más adelante o una sal del mismo (I) en una cantidad de hasta 100 ppm, medida mediante cromatografía iónica:

(I)



- al menos un compuesto de fórmula (II) como se representa más adelante o una sal de metal alcalino del mismo en una cantidad de hasta 100 ppm, medida mediante cromatografía iónica:

(II)



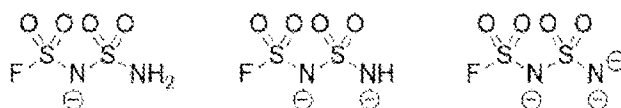
- un contenido total de alcohol igual a o inferior a 20 ppm, medido mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza (HS-GC-FID) y
- un contenido de humedad igual a o inferior a 15 ppm, medido mediante titulación de Karl-Fisher.

2. La composición (COMP) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha al menos una sal de metal alcalino de FSO₃⁻ está presente en una cantidad de 0,1 ppm a 100 ppm, preferiblemente de 0,5 ppm a 50 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 20 ppm e incluso más preferiblemente de 0,5 ppm a 5 ppm.

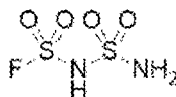
3. La composición (COMP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde dicho compuesto de fórmula (I) o la sal de metal alcalino del mismo está presente en una cantidad de 0,1 ppm a 100 ppm, preferiblemente de 0,5 ppm a 50 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 20 ppm e incluso más preferiblemente de 0,5 ppm a 5 ppm, medida mediante cromatografía iónica.

4. La composición (COMP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho compuesto (II) o la sal de metal alcalino del mismo está presente en una cantidad de 0,5 ppm a 100 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 50 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 20 ppm e incluso más preferiblemente de 0,5 ppm a 5 ppm, medida mediante cromatografía iónica y calculada en base al factor de respuesta SO₄²⁻.

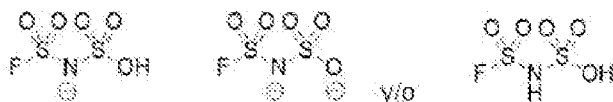
5. La composición (COMP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto (I) cumple con una de las siguientes fórmulas químicas:



y/o



6. La composición (COMP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto (II) cumple con una de las siguientes fórmulas químicas:



7. La composición (COMP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho metal alcalino en cada una de las sales FSI, en FSO_3^- , en la sal de metal alcalino del compuesto de fórmula (I) y en la sal de metal alcalino del compuesto de fórmula (II) se selecciona de litio, sodio y potasio.

5 8. La composición (COMP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicha composición (COMP) es una composición líquida.

9. La composición (COMP) de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicha composición (COMP) comprende, además, al menos un disolvente [disolvente (S1)].

10 10. La composición (COMP) de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dicho al menos un disolvente (S1) se selecciona del grupo que comprende, más preferiblemente que consiste en: carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, γ -butirolactona, γ -valerolactona, dimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 4-metil-1,3-dioxolano, formiato de metilo, acetato de metilo, propionato de metilo, carbonato de dimetilo, 15 carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo, sulfolano, 3-metilsulfolano, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metiloxazolidinona, acetonitrilo, valeronitrilo, benzonitrilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, nitrometano y nitrobenzeno.

20 11. La composición (COMP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicha composición (COMP) comprende de 1 a 70 % en peso, incluso más preferiblemente de 5 a 50 % en peso y todavía más preferiblemente de 15 a 40 % en peso de dicha al menos una sal de FSI, basado en el peso total de dicha composición líquida.

25 12. Uso de la composición (COMP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, como una solución de electrolito no acuosa en una batería.