

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
2000 年 4 月 5 日 100 16 816.7

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.)

本發明係關於一種特定之烷氧酯及其混合物之新穎應用。

由溶劑或溶劑混合物及已溶解之導體鹽組成之電解質，例如可應用在可再充電之電池中。習知之有許多不同之用作製備電解質之導體鹽及許多不同之有機溶劑。一些可供使用之化合物類別，乃例如有在一出版書中 J. Elektrochem. Soc. Vol. 141 (1994)，第 2989 至 2996 頁中描述。有碳酸烷基或碳酸烷撐經常被採用，見專利案 EP-A-0 643 433。焦碳酸亦可使用，見專利案 US-A 5, 427, 874。其他作為可採用者，亦有醋酸烷基、N, N-二取代之醋酸鹽胺、亞砷、腈、二醇醚及醚，見專利案 EP-A-0 662 729。經常使用者亦有一些溶劑之混合物，例如其與二氧戊烷之混合物，見專利案 EP-A-0 385 724。對於鋰-重-(三氟甲烷硫鹽)亞鹽胺而言，亦可使用 1, 2-重-(三氟乙鹽)乙烷及 N, N-二甲基三氟乙鹽胺作為溶劑，見一出版書 ITE Battery Letters Vol. 1 (1999)，第 105 至 109 頁。在專利案 US-A 5, 976, 731 中即公開鋰離子電池及作為導體鹽之溶劑。使用吡啶、噻吩、吩噻嗪、吡啶、二苯并吡啶庚因或啡啡，其明顯用作穩定溶劑者。

一般而言，希望擁有一可能最大之可使用之化合物類別儲備，作為電解質中之導體鹽溶劑。本發明之任務為，擴大用於導體鹽溶劑之選擇。此任務係藉由本發明而解決。

本發明係關於一些知識，某些特定之碳酸酯作為導體鹽之溶劑係極佳，用作形成電解質。

根據本發明，係採用式(I) $R^1-CF(OR^2)-C(O)OR^3$ 之酯，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2.)

中 R^1 代表 CF_3 、 C_2F_5 或 C_3F_7 ，而 R^2 及 R^3 代表 C1-C4-烷基或部份氟化之或過氟化之 C1-C4-烷基，作為溶劑或在溶劑混合物中作為電解質之導體鹽。此電解質係特別可用於製備可再充電之電池。

目前已經證實者，此等酯具有一對於導體鹽而言極佳之溶解力。一般而言，在電池中溶劑之導體鹽濃度，大約為 1mol/l。在實驗中已經證實者，例如 2-甲氧基過氟丙酸甲基酯，極容易將鋰-重-(三氟甲烷硫鹽)-亞鹽胺溶解，而其濃度本身為 1.9 mol/l。因此，優點為，就算在較低之溫度中，即在實際上使用電池時會到達者，也毋需懼怕導體鹽會沉澱。

在本發明中會優先使用某些特定之酯。優先者為 R^1 代表 CF_3 或 C_2F_5 ，尤其是 CF_3 。使用一不同醇類之混合物時(見下述之製備方法)，或藉由式(I)之化合物之轉酯化時， R^2 及 R^3 可為相同或不同，後者由製作過程決定。優先使用一些純的醇類，其 R^2 及 R^3 為相同者。 R^2 及 R^3 最好是代表具有 1 至 3 碳原子之烷基，尤其是甲基或乙基。

可以使用者亦有酯類，其中 R^2 及 R^3 為相同或不同，代表部份氟化或過氟化之 C1-C4 烷基組別。其中 R^2 及 R^3 為相同，及代表部份氟化烷基根基之化合物，例如 CF_3-CH_2 ，可以類似之一些未氟化酯，藉由使用部份氟化之醇類而製備。具有過氟化烷基組別 R^2 及 R^3 之酯類，可藉由部份氟化或未氟化化合物後繼之氟化，例如藉由電氣氟化而製備。其中 R^2 為一未氟化之烷基根基，而 R^3 為一部份氟化之烷基根基，例如 CF_3-CH_2 之化合物，可藉由一相應酯類之轉酯化，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3.)

例如三氟乙醇而製備。

優先之導體鹽為鋰鹽。例如六氟磷酸鋰、四氟硼酸鋰，以及硫鹽亞鹽胺之鋰鹽，例如重-(三氟甲烷硫鹽)亞鹽胺之鋰鹽為好的使用者。為達此目的，此導體鹽以至少 0.5 mol/l 之濃度存在於溶劑中。一般而言，在已完成之電解質中，爭取導體鹽之濃度約為 1 mol/l。上限自然為其飽和之濃度。其他優先之鹽類為 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 及 LiSO_3CF_3 。良好可採用者亦有 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 及 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 。

上述之酯類可以純粹作為酯類之混合物，或作為與其他習知之可採用之溶劑等形式，用作電解質之製備而採用。作為其他之溶劑，可將上述引用之出版物，作為可使用之已描述溶劑而使用。但可使用之溶劑不限於上述已描述之化合物類別。其他一般使用之溶劑乃可使用。可作為共同溶劑者有，例如該等在未公開之德國專利申請案例 (199 42 021.1) 中描述之過氟化碳酸之二烷基鹽胺。此等為上面描述之 C1-C3-二烷基鹽胺化合物，尤其是三氟醋酸。此類化合物有一穩定之效果，尤其是對於六氟磷酸鋰。可使用者亦有其他非質子性溶劑，例如內酯、腈、甲鹽胺、乙鹽胺、吡咯烷酮、噁唑烷酮、硝基烷、N，N-取代之尿烷、環砒烷、亞砒二烷基、亞硫酸二烷基及磷酸三烷基。

本發明之另一內容為電解質，其含有通式(I)之酯及導體鹽，以及有需要時其他用於導體鹽或穩定性添加劑之非質子性溶劑。相應於前述優先之酯係作為優先應用之酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (4.)

2-烷氧酯之應用，擴大了導體鹽可採用溶劑之範圍；此化合物擁有之優點為，其對導體鹽具有一極佳之溶解力。可降低著火之危險。

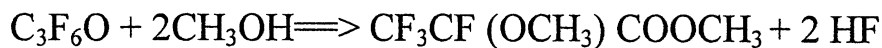
此酯之製備在文獻中係習知。此由相應之過氟烯烴-1，2-環氧化合物(過氟-1，2-環氧乙烷)開始。在製備 2-烷氧基過氟丙酸酯時，係由六氟氧化丙烯開始。此環氧化合物本身可藉由電化學性之相應之氟乙醇之氟化，或藉由將過氟烯烴之化學性或光化學性氧化而製備。

此環氧化物稍後與一醇反應。形成希望之 2-烷氧基-過氟烷基碳酸酯。此類酯之製備係由 D. Sianesi, A. Pasetti 及 F. Tarli 在一出版書中 J. Org. Chem. 31 (1966), 第 2312 至 2316 頁中描述；這些作者在第 2312 頁中亦引述有關於環氧化合物之文獻來源。有需要時亦可轉酯化或後繼地氟化。

下列之案例應可將對本發明作更進一步之說明，但不至於限制本發明。

實例 1:

由過氟氧化丙烯及甲醇製備 2-甲氧基-過氟丙酸甲基酯



在一 250 毫升、具有乾冰回流冷卻器及氣體導入管之三頸瓶中，將 200 毫升之甲醇(4.94 mol; 32 g mol⁻¹, 0.791 g cm⁻³) 放置在室溫中。在攪拌下將市場上購買之六氟氧化丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5.)

烯(24.2 g; 0.15 mol; 166 g mol^{-1})慢慢導入。2 個小時後，將反應混合物倒入 100 毫升之水中，並三次以二氯甲烷(CH_2Cl_2)萃取。將匯聚之有機相藉由硫酸鈉(Na_2SO_4)乾燥，並以蒸餾純化。

Kp: 在 10 毫巴時，攝氏 44 至 46 度

$^1\text{H-NMR}$: 3.6 ppm (單譜線, 3H, CH_3);

3.9 ppm (單譜線, 3H, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$: 54.10 ppm (單譜線, $2 \times \text{CH}_3$)

104.91 ppm (二四重譜線, CF)

119.69 ppm (二四重譜線, CF_3)

162.35 ppm (二重譜線, CO)

產量: 理論之 53%

參考文獻:

出版書 J. Org. Chem. 西元 1996 年, 31, 第 2312 至 2316 頁。

實例 2:

一種電解質之製備

將 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ 溶解於根據實例 1 製備之 2-甲氧基-過氟丙酸甲基酯。在攝氏 20 度時可製得一濃度為 1.9 mol/l 之導體鹽。遠超過一般使用之 1 mol/l 導體鹽之濃度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公告本

申請日期	90.2.23
案 號	90104154
類 別	HOIM 4/60

(以上各欄由本局填註)

91.5.27 修正
年 月 日 補充

A4
C4

501303

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	包含一導體鹽與烷氧酯之電解質
	英 文	Elektrolyt, enthaltend ein Leitsalz und Alkoxyester
二、發明 創作人	姓 名	一、歐拉夫·布則 Olaf Böse 德 國 GERMANY
	國 籍	德國 30449 漢諾威市瑞特-貝如林街 26 號 Ritter-Brüning-Straße 26, 30449 Hannover, GERMANY
	住、居所	二、馬蒂亞斯·里蘭 Matthias Rieland 德 國 GERMANY
		德國 30559 漢諾威市柯尼斯貝爾格林 41A 號 Königsberger Ring 41 A, 30559 Hannover, GERMANY
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商索爾威佛洛爾及迪瑞威特有限公司 Solvay Fluor und Derivate GmbH
	國 籍	德 國 GERMANY
	住、居所 (事務所)	德國 30173 漢諾威市漢斯-伯克萊路 20 號 Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannvor, GERMANY
	代 表 人 姓 名	狄特·勞爾博士 Dr. Dieter Lauer

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

申請日期	
案 號	
類 別	

(以上各欄由本局填註)

91.5.27修正
年 月 日 補充

A4
C4

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	包含一導體鹽與烷氧酯之電解質
	英 文	Elektrolyt, enthaltend ein Leitsalz und Alkoxyester
二、發明 創作人	姓 名	三、迪爾克·賽佛 Dirk Seffer 德 國 GERMANY
	國 籍	德國 31535 諾伊斯塔特市布爾克街 14 號 Boelckestraße 14, 31535 Neustadt, GERMANY
	住、居所	四、沃夫岡·卡爾本瑞爾 Wolfgang Kalbreyer 德 國 GERMANY
		德國 31595 施泰爾貝爾格市維爾利 12 號 Wellie 12, 31595 Steyerberg, GERMANY
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

91.5.27 修正
年 月 日 補充

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱： 包含一導體鹽與烷氧酯之電解質)

本發明係關於一種可作為溶劑或溶劑組成部份之 2-烷
氧基-過氟碳酸之烷基酯，其係作為電解質之導體鹽使用。

（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： Elektrolyt, enthaltend ein Leitsalz und Alkoxyester)

Alkylester von 2-Alkoxy-perfluorcarbonsäuren können als Lösungsmittel
oder Lösungsmittelbestandteil für Leitsalze in Elektrolyten eingesetzt
werden.

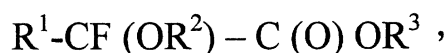
訂

線

六、申請專利範圍

第 90104154 號專利案申請專利範圍修正本

1. 一種電解質，其包含一導體鹽與一式(I)之酯



其中， R^1 代表 CF_3 、 C_2F_5 或 C_3F_7 ，而 R^2 與 R^3 代表 C1-C4-烷基或部份氟化或過氟化之 C1-C4-烷基，作為溶劑或在溶劑混合物中之成份。

2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之電解質，其中，該電解質包含式(I)之酯，其中， R^1 代表 CF_3 ，且 R^2 及 R^3 可以為相同或不同，而代表具有 1 至 3 個碳原子之烷基。
3. 根據申請專利範圍第 2 項所述之電解質，其中，在式(I)中， R^1 代表 CF_3 ，而 R^2 及 R^3 代表 CH_3 或 C_2H_5 。
4. 根據申請專利範圍第 2 項或第 3 項所述之電解質，其中，在式(I)中， R^2 及 R^3 係相同。
5. 根據申請專利範圍第 1 項所述之電解質，其中，包括 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $Li[N(SO_2CF_3)_2]$ 、 $Li[C(SO_2CF_3)_3]$ 或 $LiSO_3CF_3$ 作為導體鹽。
6. 根據申請專利範圍第 1 項所述之電解質，其具有一至少為另一電解質溶劑之內容物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線