

申請日期	91 年 12 月 16 日
案 號	91136281
類 別	C07C303/28

A4
C4

200301241

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	全氟烷磺酸酯及其鹽類的製備方法
	英 文	Process for the preparation of perfluoroalkanesulfonic acid esters and salts thereof
二、發明 創作人	姓 名	(1) 麥克·史密特 Schmidt, Michael (2) 尼可來·依納席維 Ignatyev, Nikolai (3) 優度·海德 Heider, Udo
	國 籍	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	住、居所	(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,

裝 訂 線

20030124i

申請日期	91 年 12 月 16 日
案 號	91136281
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 彼德·薩托瑞 Sartori, Peter (5) 安卓·酷契納 Kucheryna, Andrij
	國 籍	(4) 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	住、居所	(5) 德國達木士塔法蘭克福二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(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

德國 2001年12月21日 101 63 458.7 有主張優先權

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)

說明

本發明係關於一種製備包含全氟烷磺酸基團之化合物（特別是製備全氟烷磺酸酯），及關於進一步將之轉變為鹽，以及關於所得化合物於電解質、及電池、電容器、超電容器及電化學電池上之用途。

可攜式電子設備（例如，膝上型電腦及掌上型電腦、手機及攝影機）的普及，因此，全球對於輕及高功效電池的需求快速增加。鑒於對於電池之需求快速地增加及與此有關之生態問題，具有長使用週期之可再充電電池的發展之重要性持續增加。

鋰離子電池及高容量雙層電容器（即超或超高電容器）代表現今技藝。在此二系統中， LiPF_6 或 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$ 形式之水解敏感性及熱不穩定物質係現今使用作為導電鹽者。與潮濕空氣或與溶劑中殘餘水接觸，可快速形成 HF 。除了有毒性外， HF 在其週期行為上有非常不利之效果，因此在電化學電池之功效上有非常不利之效果。

已提出之替代物為亞醯胺，如雙(三氟甲基磺醯基)亞醯胺或雙(五氟乙基磺醯基)亞醯胺，或甲基化物，如三(三氟甲基磺醯基)甲基化物及其衍生物。然而，具有五氟烷基磺酸鹽陰離子之四級銨鹽及鎘鹽已被發展為用於電化學電池之導電性鹽。但是，這些鹽之合成係相當複雜，因為，很難去製備三氟甲基磺酸甲酯中間物。

有多種合成路徑可製得三氟甲基磺酸甲酯（Gramstad, J. Chem. Soc., 1956, 173-180或 Beard, J. Org. Chem., 1973

(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)

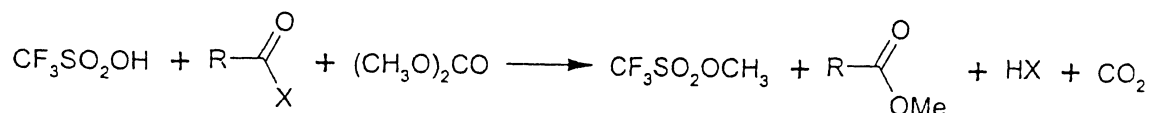
(21), 3673-3677)。然而，所述合成路徑均不適合用於大規模化，因為使用之起始物質（例如硫酸二甲酯）毒性強，產率非常低，反應產物要加以純化，或者會形成危險副產物或無用的產物，例如被硫酸二甲酯污染之硫酸。

因此，本發明之目的在於克服先前技藝之缺點，及提供用於合成全氟烷磺酸烷酯及於其中可加以製得之導電性鹽之簡易及經濟有效的方法。

可根據申請專利範圍第1及9項之方法達成此目的。特別方法特徵述於附屬項第2至8項。

本發明之特徵在於全氟烷磺酸直接與碳酸二烷酯反應製得全氟烷磺酸烷酯。例如全氟甲基磺酸可直接與碳酸二甲酯反應。但是，所形成三氟甲基磺酸甲酯之產率低（相較於實施例1）。

較佳產率之製得係在全氟烷磺酸與碳酸二烷酯於消耗水或醇之試劑存在下的較佳反應下，其中消耗水或醇之試劑例如羧酸衍生物，其有機基在全氟烷磺酸中為穩定的，例如



在本發明之目的上，羧酸衍生物為其中羧酸中之羥基被另一官能基（例如鹵基、羧基或磺醯）取代之化合物。在本發明之目的上，所有羧酸衍生物基本上可被使用，只要其烷基或芳基（包括那些包含質子者）在全氟烷磺酸

五、發明說明 (3)

中為穩定的。

令人驚訝地，全氟烷磺酸及羧酸衍生物之混合物的烷基化反應可輕易地發生，及產生產率佳之經烷基化全氟烷磺酸及羧酸酯。熟悉此項技藝者可使用習知方法（通常為分餾）而輕易地單離二化合物。

在一較佳具體例中，用於本發明方法之羧酸衍生物為羧酸鹵化物（特別是氯化物），羧酸酐或者經混合的羧酸／磺酸酐。使用這些起始物質會在相當短的反應時間中得到產率良好之酯。

特別佳之羧酸氯化物係選自：苯醯氯、對-硝基苯醯氯、2,6-二氟苯醯氯、五氟苯醯氯、2-氯苯醯氯、3-氯苯醯氯、4-氯苯醯氯、2-溴苯醯氯、3-溴苯醯氯、4-溴苯醯氯、2,3-二氯苯醯氯、2,4-二氯苯醯氯、2,6-二氯苯醯氯、3,4-二氯苯醯氯、3,5-二氯苯醯氯及三氯乙醯氯。

特別佳之羧酸酐為苯酸酐、2,2'-二氯苯酸酐、3,3'-二氯苯酸酐、4,4'-二氯苯酸酐、2,2',3,3'-四氯苯酸酐、2,2',4,4'-四氯苯酸酐、2,2',6,6'-四氯苯酸酐、3,3',4,4'-四氯苯酸酐、3,3',5,5'-四氯苯酸酐、2-溴苯酸酐、3-溴苯酸酐、4-溴苯酸酐或2,2',6,6'-四氟苯酸酐。

熟悉此項技藝人士根據本發明所用之碳酸二烷酯基本上可為任何已知碳酸二烷酯。然而，較佳係選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲基乙基酯及這些碳酸二烷酯之混合物。

本發明方法較佳在室溫及150°C間溫度進行，特別是50

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (4)

及 110°C 間，更特別是 70 及 100°C 間。較佳反應時間在 1 及 10 小時間，特別是 2 及 5 小時間。

根據本發明所製備全氟烷磺酸酯可藉由與 $XR^1R^2R^3$ 反應進一步被轉變成對應之全氟烷磺酸鹽，

其中

X 為 P 或 N，

R^1 、 R^2 及 R^3 係相同或不同，選擇性藉由單鍵或雙鍵直接連接至彼此，及分別獨自或一起為

- 氫，

- 具有 1 至 16 碳原子之烷基，該烷基可部分或全部被進一步較佳為 F、Cl、 $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ 、 $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 、 $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 、或 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ (其中 $1 \leq n \leq 6$ 及 $0 \leq x \leq 2n+1$) 所取代，未經取代或經取代芳基或未經取代或經取代芳族雜環基，

- 具有 1 至 16 碳原子之伸烷基的烷芳基，其可部分被進一步較佳為 F、Cl、Br、 NO_2 、CN、烷基、芳基或雜環芳基取代，

- 芳基，其可部分被進一步較佳為 F、Cl、Br、 NO_2 、CN、烷基、芳基或雜環芳基取代，或者

- 芳族雜環基，其可部分被進一步較佳為 F、Cl、Br、 NO_2 、CN、烷基、芳基或雜環芳基取代，

其中烷基上之一、二或三個 CH_2 基團可被相同或不同雜原子替代，雜原子較佳為 O、NH 或具有 1 至 6 碳原子之 N(烷基)

,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

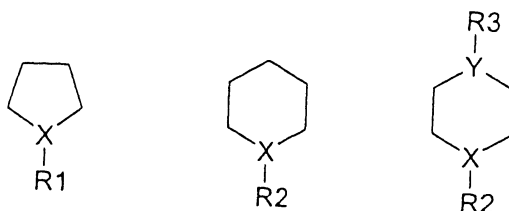
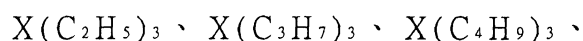
錄

五、發明說明 (5)

及其中所有三個 R 基團不可同時為全氟的或全氯的。

反應後，所形成全氟烷磺酸鹽沉澱或可用習知方法分離。可將未反應全氟烷磺酸烷酯蒸餾掉。

此與酯之後續反應的進行較佳使用之化合物 $XR^1R^2R^3$ 係選自



其中

X 及 Y 為 P 或 N，

R^1 、 R^2 及 R^3 為 H、烷基（較佳具有 1 至 16 碳原子），烷芳基、芳基或雜環芳基，

其中環上及／或烷基上之一、二或三個 CH_2 基團可被相同或不同雜原子替代，雜原子較佳為 O、NH 或具有 1 至 6 碳原子之 N(烷基)，其中環及／或烷基可部分或全部被進一步較佳為 F、Cl、 $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ 、 $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 、 $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 、或 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ （其中 $1 \leq n \leq 6$ 及 $0 \leq x \leq 2n+1$ ）、烷芳基、芳基、雜環芳基或雜環烷芳基取代。

較佳地本發明所製得全氟烷磺酸酯與選自下列化合物之 $XR^1R^2R^3$ 反應以形成一鹽，

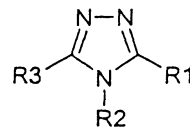
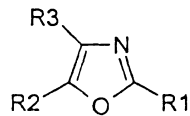
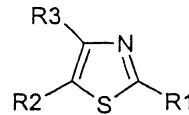
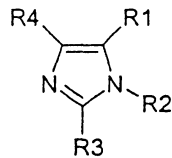
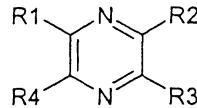
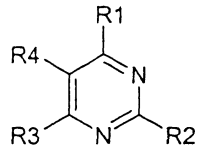
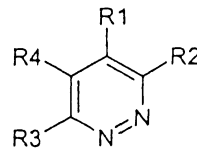
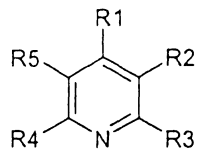
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)



其中 R¹至 R⁴係相同或不同，選擇性藉由單鍵或雙鍵直接連接至彼此，及分別獨自或一起為

-氫，

-鹵素，較佳為氟，

-具有1至8碳原子之烷基，其可部分或全部被進一步較佳為 F、Cl、N(C_nF_(2n+1-x)H_x)₂、O(C_nF_(2n+1-x)H_x)、

SO₂(C_nF_(2n+1-x)H_x)、或 C_nF_(2n+1-x)H_x (其中 1 ≤ n ≤ 6 及 0 ≤ x ≤ 2n+1)、烷芳基、芳基或雜環芳基所取代，

-芳基，

-烷芳基，

-芳族雜環基，

-雜環烷芳基。

根據本發明製得之包含全氟烷磺酸基團之化合物(即

(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)

全氟烷磺酸酯及特別是其鹽) 可用於電解質、電化學電池、一級及二級電池、電容器及 / 或超或超高電容器，例如用作溶劑或導電鹽。此處之鹽作為導電鹽時可為純的形式或者其混合物的形式。此處之鹽用作導電鹽時可進一步與熟悉此項技藝人士所知之鹽一起使用。此外，全氟烷磺酸酯為強的烷基化劑及適合用於將有機化合物烷基化，例如，用於製備藥劑及稻作保護劑。

本發明包含全氟烷磺酸基團之化合物，特別是其鹽，可用於液態、凝膠狀、聚合體或固態電解質。在此方面，可使用包含導電鹽及適當聚合物及 / 或適當溶劑之混合物。在本發明之目的上，混合物一詞係包括組份之純混合物、其中所包含之鹽為聚合物或凝膠之混合物、及其中鹽及聚合物或凝膠間存在化學及 / 或物理鍵結之混合物。在凝膠狀電解質之情況下，除了鹽及聚合物外，混合物較佳包含適當溶劑。

用於液態或凝膠狀電解質之溶劑特別佳為非質子性溶劑或其混合物，其適合用於一級或二級電池、電容器、超電容器或電化學電池，例如，碳酸鹽、酯、醚、沙佛倫 (sulfolane) 或腈，例如，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸丁二酯、碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸甲基丙基酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙酸甲酯、 γ -丁內酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、二甲基亞砷、二氧戊環、沙佛倫 (sulfolane)、乙腈、丙烯腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃或其混合

(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)

物。

用於聚合體或凝膠狀電解質之聚合物較佳為丙烯腈、亞乙烷基二氟、(甲基)丙烯酸甲酯、四氫呋喃、環氧乙烷、矽氧烷、偶磷氮(phosphazene)之寡聚物或共聚物或者上述寡聚物及/或共聚物中至少二者之混合物，聚合物可為至少部分經交聯者。

上文及之後所述申請案、專利及公開案以及對應申請案 DE 101 63 458.7 (2001年12月21日申請)之全部揭示內容併入本申請案為參考資料。

在沒有進一步說明下，認定熟悉此項技藝人士可在其最大範疇下使用如上說明。因此，較佳具體例及實施例僅視為說明所揭示內容，絕非用於限制上。

所有 NMR 光譜係在 Bruker WP 80 SY 光譜儀上測量 (^1H : 80.1 MHz, ^{19}F : 75.5 MHz)。

實施例 1

19.4克(0.129莫耳)三氟甲基磺酸加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶，持續攪拌及使用冰浴冷卻下加入5.81克(0.0646莫耳)碳酸二甲酯。反應混合物在使用油浴(油浴中之溫度)於90°C下加熱3小時，直到停止放出氣體。冷卻至室溫後，反應混合物在大氣壓下蒸餾。將12.3克透明無色液體單離(沸點100-102°C)，此混合物包含96.3%三氟甲基磺酸甲酯及3.7%碳酸二甲酯。三氟甲基磺酸甲酯之產率為55.8%。

(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)

^{19}F -NMR, ppm (溶劑 : CDCl_3 , 內部標準 : CCl_3F) : -74.86 s (CF_3) 。 ^1H -NMR, ppm (溶劑 : CDCl_3 , 內部標準 : TMS) : 4.21 q ; $J_{\text{H},\text{F}}^5 = 0.7 \text{ Hz}$ 。 ^{19}F 及 ^1H 數據對應於三氟甲基磺酸甲酯之文獻數據 (Encyclopendia of Reagents for Organic Synthesis, Editor in Chief Leo A. Paquette, Vol. 5, John Wiley and Sons Ltd., 1995, 3618; J. Org. Chem., Vol. 38, No. 21, 1973, 3673-3677) 。

實施例 2

76.36克 (0.509莫耳) 三氟甲基磺酸加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶，持續攪拌下於2分鐘期間加入71.60克 (0.509莫耳) 苯醯氯。在此加入期間，溫熱混合物，及觀察到放出氣體。在不冷卻反應混合物下，加入45.81克 (0.509莫耳) 碳酸二甲酯，之後，反應混合物在使用油浴 (油浴中之溫度) 於 90°C 下加熱10小時。冷卻至室溫後，反應混合物在大氣壓下蒸餾，產生75.05克 (89.9%) 三氟甲基磺酸甲酯之透明無色液體 (沸點 $98-99^\circ\text{C}$) 。

^{19}F 及 ^1H 數據對應於示於實施例1中之三氟甲基磺酸甲酯之文獻數據。

進一步將49.15克 (0.328莫耳) 三氟甲基磺酸、46.10克 (0.328莫耳) 苯醯氯及29.49克 (0.328莫耳) 碳酸二甲酯加至持續攪拌下之蒸餾殘餘物中。之後，反應混合物在使用油浴於 90°C 下加熱6小時，藉由蒸餾製得52.00克 (96.8%) 純三氟甲基磺酸甲酯。

(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)

三氟甲基磺酸甲酯在二連續反應中之平均產率為92.6%

在單離三氟甲基磺酸甲酯後，於減壓下蒸餾留下之反應混合物（沸點範圍：89-91°C 在 2.7 kPa），製得94.92克（83.4%）苯酸甲酯。

$^1\text{H-NMR}$, ppm (溶劑： CD_3CN ，內部標準：TMS)：3.86 s (CH_3)，7.52 m (3H)，8.00 m (2H)。

蒸餾液體後所留下之蒸餾殘餘物為苯酸，其可自乙醇／水中結晶（熔點121-122°C）。

實施例 3

29.77克（0.160莫耳）對硝基苯醯氯、15.00克（0.167莫耳）碳酸二甲酯及24.07克（0.160莫耳）三氟甲基磺酸於備有回流冷凝器之圓底燒瓶中混合，及在持續攪拌下在油浴（油浴中之溫度）於約75°C下加熱2小時。冷卻至室溫後，在大氣壓下將三氟甲基磺酸甲酯蒸餾出，產生18.57克（產率：70.6%）透明無色液體（沸點98-99°C）。

留下之固體蒸餾殘餘物主要係由對硝基苯酸甲酯組成，其自甲醇結晶後，所製得為淡黃色產物（25.0克，產率：86.0%，熔點：93-94°C）。

實施例 4

20.84克（0.139莫耳）三氟甲基磺酸加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶，持續攪拌及使用冰浴冷卻下加入24.69克（

（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)

0.139莫耳) 2,6-二氟苯醯氯及12.50克(0.139莫耳) 碳酸二甲酯。以油浴替代冰浴, 反應混合物在80-110°C 下加熱4小時(油浴中之溫度) 並持續攪拌。在約70°C 下開始放出氣體。反應完全後, 反應物冷卻至室溫, 在大氣壓下將三氟甲基磺酸甲酯蒸餾出, 產生20.63克(產率: 90.6%) 透明無色液體(沸點範圍98-99°C)。

在減壓下(沸點: 90°C 在2.0 kPa) 蒸餾留下之反應混合物, 產生21.50克(產率: 89.4%) 純2,6-二氟苯酸甲酯。

^{19}F -NMR, ppm (溶劑: CD_3CN , 內部標準: CCl_3F): -111.50 t (2F), $J_{\text{H,F}} = 7.0 \text{ Hz}$ 。

^1H -NMR, ppm (溶劑: CD_3CN , 內部標準: TMS): 3.92 s (CH_3), 7.04 m (2H), 7.53 m (1H)。

實施例 5

16.08克(0.107莫耳) 三氟甲基磺酸加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶, 持續攪拌及使用冰浴冷卻下加入24.72克(0.107莫耳) 五氟苯醯氯及9.65克(0.107莫耳) 碳酸二甲酯。以油浴替代冰浴, 反應混合物在80-110°C 下加熱4小時(油浴中之溫度) 並持續攪拌。在約75°C 下開始放出氣體。反應完全後, 反應物冷卻至室溫, 在大氣壓下將三氟甲基磺酸甲酯蒸餾出, 產生14.81克(產率: 84.2%) 透明無色液體(沸點範圍98-99°C)。

在減壓下(沸點: 72°C 在2.0 kPa) 蒸餾留下之反應混合物, 產生21.45克(產率: 79.7%) 純五氟苯酸甲酯。

(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)

^{19}F -NMR, ppm (溶劑 : CD_3CN , 內部標準 : CCl_3F) : -139.58 dm (2F) , -150.37 tt (1F) , -161.89 m (2F) , $J^3_{\text{F},\text{F}} = 20.0 \text{ Hz}$, $J^4_{\text{F},\text{F}} = 4.4 \text{ Hz}$ 。

^1H -NMR, ppm (溶劑 : CD_3CN , 內部標準 : TMS) : 3.96 s (CH_3) 。

實施例 6

4.23克 (0.0187莫耳) 苯酸酐及 2.53克 (0.0187莫耳) 碳酸二甲酯加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶 , 持續攪拌及使用冰浴冷卻下加入 2.81克 (0.0187莫耳) 三氟甲基磺酸。以油浴替代冰浴 , 反應混合物在 $90\text{-}110^\circ\text{C}$ 下加熱 4 小時 (油浴中之溫度) , 並持續攪拌直到停止放出氣體。反應完全後 , 混合物冷卻至室溫 , 在大氣壓下將三氟甲基磺酸甲酯蒸餾出 , 產生 0.55克 (產率 : 17.9%) 透明無色液體 (沸點範圍 $99\text{-}100^\circ\text{C}$) 。

在減壓下 (沸點範圍 : $88\text{-}93^\circ\text{C}$ 在 2.0 kPa) 蒸餾留下之反應混合物 , 產生 3.96克 (產率 : 77.8%) 實際上純的苯酸甲酯。

^1H -NMR, ppm (溶劑 : CD_3CN , 內部標準 : TMS) : 3.86 s (CH_3) , 7.52 m (3H) , 8.00 m (2H) 。

實施例 7

10.73克 (0.0578莫耳) 對硝基苯醯氯及 6.84克 (0.0579莫耳) 碳酸二乙酯加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶 , 持續

五、發明說明 (13)

攪拌及使用冰浴冷卻下加入 8.68 克 (0.0579 莫耳) 三氟甲基磺酸。以油浴替代冰浴，反應混合物在 100-110°C 下加熱 5 小時 (油浴中之溫度)，並持續攪拌直到停止放出氣體。反應完全後，混合物冷卻至室溫，在大氣壓下將三氟甲基磺酸乙酯蒸餾出，產生 3.28 克 (產率：31.8%) 透明無色液體 (沸點範圍 114-116°C)。

^{19}F -NMR, ppm (溶劑： CDCl_3 ，內部標準： CCl_3F)：-75.68 s (CF_3)。

^1H -NMR, ppm (溶劑： CDCl_3 ，內部標準： TMS)：1.51 t (CH_3)，4.62 q (CH_2)， $J^3_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz。

^{19}F 及 ^1H -NMR 數據對應於三氟甲基磺酸乙酯之文獻數據 (Eur. Polym. J., Vol. 16, No. 9, 1980, 861-865)。

實施例 8

13.67 克 (0.0911 莫耳) 三氟甲基磺酸在 -30°C 下加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶，持續攪拌下於 2 分鐘期間加入 12.80 克 (0.0911 莫耳) 苯醯氨，混合物並緩慢地加以溫熱。然後在不冷卻混合物下加入 10.77 克 (0.0912 莫耳) 碳酸二乙酯。反應混合物在 70-90°C 下加熱 4.5 小時 (油浴中之溫度)，並持續攪拌。在油浴溫度約 70°C 下停止放出氣體。反應完全後，混合物冷卻至室溫，在大氣壓下將三氟甲基磺酸乙酯蒸餾出，產生 13.10 克 (產率：80.8%) 透明無色液體 (沸點 115°C)。

^{19}F 及 ^1H -NMR 數據對應於三氟甲基磺酸乙酯之文獻數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（14）

據（見實施例7）。

在減壓下（沸點：100°C 在 2.0 kPa）蒸餾留下之反應混合物，製得 9.91 克（產率：72.5%）純苯酸乙酯。

$^1\text{H-NMR}$, ppm（溶劑： CD_3CN ，內部標準：TMS）：1.35 t（3H， CH_3 ），4.33 q（2H， CH_2 ），7.53 m（3H），8.00 m（2H）， $J^3_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ 數據對應於苯酸乙酯之文獻數據（The Aldrich Library of NMR Spectra, Edition II, Charles J Pouchert, Volume 2, 281）。

實施例 9

17.74 克（0.1182 莫耳）三氟甲基磺酸加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶，持續攪拌下於 2 分鐘期間加入 21.41 克（0.1177 莫耳）三氯乙醯氨，然後，不冷卻混合物下於 5 分鐘期間加入 10.60 克（0.1177 莫耳）碳酸二甲酯。緩慢地溫熱反應混合物及在油浴中於 80-100°C 中加熱 7 小時（油浴中之溫度），並持續攪拌直到停止放出氣體。冷卻至室溫後，混合物在大氣壓下蒸餾，產生 17.48 克（產率：90.5%）透明無色液體之三氟甲基磺酸甲酯（沸點範圍 98-100°C）。

^{19}F 及 $^1\text{H-NMR}$ 數據對應於文獻數據及前述實施例所述者。

進一步蒸餾留下之反應混合物（沸點範圍：152-153°C），製得 15.16 克（產率：72.6%）三氯乙酸甲酯。

$^1\text{H-NMR}$, ppm（溶劑： CD_3CN ，內部標準：TMS）：3.98 s（

五、發明說明 (15)

CH₃) 。

實施例 10

將於 50 毫升乾己烷中之 6.31 克 (0.0768 莫耳) 1-甲基咪唑加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶，持續攪拌及以冰浴冷卻下於 20 分鐘期間加入 13.75 克 (0.0772 莫耳) 三氟甲基磺酸乙酯。10 分鐘後，然後移除冰浴，反應混合物回流 1 小時 (油浴溫度 70-75°C)。經由蒸餾移除己烷後，留下之反應混合物維持在 80-90°C 及 30-100 Pa 真空下 5 小時，產生 19.80 克 (產率：99.1%) 三氟甲基磺酸 1-甲基-3-乙基咪唑之透明無色液體。

¹⁹F-NMR, ppm (溶劑：CD₃CN，內部標準：CCl₃F)：-78.05 s (CF₃SO₃⁻)。

¹H-NMR, ppm (溶劑：CD₃CN，內部標準：TMS)：1.48 t (CH₃)，3.89 s (CH₃)，4.23 q (CH₂)，7.47 dd (1H)，7.54 dd (1H)，8.74 br.s. (1H)，J³_{H,H} = 7.3 Hz，J_{H,H} = 1.8 Hz。

實施例 11

於 800 毫升乾己烷中之 141.13 克 (1.657 莫耳) 1-甲基吡啶加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶，持續攪拌及以冰浴冷卻下於 45 分鐘期間加入 272 克 (1.657 莫耳) 三氟甲基磺酸甲酯。然後以油浴替代冰浴，反應混合物回流 15 分鐘 (油浴溫度 70-75°C)。冷卻至室溫後，將白色沉澱物過濾出，用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

100毫升己烷清洗兩次，及在110°C及30-100 Pa真空下乾燥3小時，產生409克（產率：99.1%）三氟甲基磺酸1,1-二甲基吡啶。

^{19}F -NMR, ppm (溶劑 : CD_3CN , 內部標準 : CCl_3F) : -78.00 s (CF_3SO_3^-) 。

^1H -NMR, ppm (溶劑 : CD_3CN , 內部標準 : TMS) : 2.17 m (4H) , 3.07 s (CH_3) , 3.45 m (4H) 。

實施例 12

於70毫升乾己烷中之5.77克（0.0505莫耳）1,4-二甲基哌嗪加至備有回流冷凝器之圓底燒瓶，持續攪拌及以冰浴冷卻下於20分鐘期間加入16.56克（0.1009莫耳）三氟甲基磺酸甲酯。然後以油浴替代冰浴，反應混合物回流15分鐘（油浴溫度70-75°C）。冷卻至室溫後，將白色沉澱物過濾出，用10毫升己烷清洗兩次，及在80°C及30-100 Pa真空下乾燥3小時，產生20.68克（產率：92.7%）二(三氟甲基磺酸)1,1,4,4-四甲基哌嗪。

^{19}F -NMR, ppm (溶劑 : $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$, 內部標準 : CCl_3F) : -77.40 s (CF_3SO_3^-) 。

^1H -NMR, ppm (溶劑 : $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$, 內部標準 : TMS) : 3.30 s (4 CH_3) , 3.82 s (4 CH_2) 。

所有 ^{19}F 及 ^1H -NMR光譜係以Bruker WP 80 SY光譜儀紀錄之（ ^1H 為80.1 MHz， ^{19}F 為75.4 MHz）。

(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：)

全氟烷磺酸酯及其鹽類的製備方法

本發明係關於一種製備全氟烷磺酸酯及進一步轉換成鹽類的方法，以及關於所得化合物在電解質及在電池、電容器、超電容器及電化學電池之用途。

(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：)

Process for the preparation of
perfluoroalkanesulfonic acid esters and salts thereof

The present invention relates to a process for the preparation of perfluoroalkane-sulfonic acid esters and to the further conversion thereof into salts, and to the use of the resultant compounds in electrolytes and in batteries, capacitors, super-capacitors and electrochemical cells.

訂

線

六、申請專利範圍

1

1.一種製備包含全氟烷磺酸基團之化合物的方法，其特徵在於全氟烷磺酸與碳酸二烷酯直接反應，其中可存在消耗水或消耗醇之試劑，特別是其有機基團對於全氟烷磺酸係安定之羧酸衍生物，產生全氟烷磺酸烷酯或者產生全氟烷磺酸烷酯及羧酸酯。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於全氟烷磺酸係與碳酸二烷酯在消耗水或消耗醇之試劑（特別是其有機基團對於全氟烷磺酸係安定之羧酸衍生物）存在下直接反應，產生全氟烷磺酸烷酯或者產生全氟烷磺酸烷酯及羧酸酯。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於碳酸二烷酯係選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲基乙基酯及這些碳酸二烷酯之混合物。

4.如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於羧酸衍生物係選自羧酸鹵化物、羧酸酐及混合之羧酸／磺酸酐。

5.如申請專利範圍第4項之方法，其特徵在於羧酸鹵化物係選自苯醯氯、對-硝基苯醯氯、2,6-二氟苯醯氯、五氟苯醯氯、2-氯苯醯氯、3-氯苯醯氯、4-氯苯醯氯、2-溴苯醯氯、3-溴苯醯氯、4-溴苯醯氯、2,3-二氯苯醯氯、2,4-二氯苯醯氯、2,6-二氯苯醯氯、3,4-二氯苯醯氯、3,5-二氯苯醯氯及三氯乙醯氯。

6.如申請專利範圍第4項之方法，其特徵在於羧酸酐係選自苯酸酐、2,2'-二氯苯酸酐、3,3'-二氯苯酸酐、4,4'-二氯苯酸酐、2,2',3,3'-四氯苯酸酐、2,2',4,4'-四氯苯酸酐、

（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

2

2,2',6,6'-四氯苯酸酐、3,3',4,4'-四氯苯酸酐、3,3',5,5'-四氯苯酸酐、2-溴苯酸酐、3-溴苯酸酐、4-溴苯酸酐及2,2',6,6'-四氟苯酸酐。

7.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於其係在室溫與150°C間之溫度（特別是在50°C及110°C間）下進行。

8.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於反應時間在1及10小時之間，特別是2及5小時之間。

9.一種製備包含全氟烷磺酸基團之化合物的方法，其特徵在於如申請專利範圍第1至8項中任一項或更多項所製備之全氟烷磺酸烷酯與下式化合物反應



其中

X為P或N，

R¹、R²及R³為相同或不同，選擇性藉由單鍵或雙鍵直接連接至彼此，及分別或一起為

-氫，

-具有1至16碳原子之烷基，其可部分或全部被進一步較佳為F、Cl、N(C_nF_(2n+1-x)H_x)₂、O(C_nF_(2n+1-x)H_x)、SO₂(C_nF_(2n+1-x)H_x)、或C_nF_(2n+1-x)H_x（其中1 ≤ n ≤ 6及0 ≤ x ≤ 2n+1）之基團所取代，

-具有1至16碳原子之伸烷基的烷芳基，其可部分被進一步較佳為F、Cl、Br、NO₂、CN、烷基、芳基或雜環芳基取代，

-芳基，其可部分被進一步較佳為F、Cl、Br、NO₂、CN

（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 3

、烷基、芳基或雜環芳基取代，或者

-芳族雜環基，其可部分被進一步較佳為 F、Cl、Br、NO₂、CN、烷基、芳基或雜環芳基取代，

其中烷基上之一、二或三個 CH₂基團可被相同或不同雜原子替代，雜原子較佳為 O、NH 或具有1至6碳原子之 N(烷基)，

及其中所有三個 R 基團不可同時為全氟的或全氯的。

10.一種如申請專利範圍第1至9項中任一或更多項所製得之包含全氟烷磺酸基團之化合物，其係用於電解質。

11.一種如申請專利範圍第1至9項中任一或更多項所製得之包含全氟烷磺酸基團之化合物，其係用於電化學電池、一級電池、二級電池、電容器或超電容器。

12.一種如申請專利範圍第1至8項中任一或更多項所製得之包含全氟烷磺酸基團之化合物，其係用作烷基化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

