

353816



A4

C4

353816

申請日期	86 年 3 月 6 日
案 號	86102737
類 別	H01M 6/16, 1940

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	環狀全氟烷雙(磺酰基)亞胺及其鹽類之製備方法
	英 文	Process for the preparation of cyclic perfluoroalkanebis(sulfonyl)imides and salts thereof
二、發明 人創作	姓 名	(1) 路維格·保爾 Pohl, Ludwig (2) 維克·希拉雷斯 Hilarius, Volker (3) 彼德·薩托瑞 Sartori, Peter
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
三、申請人	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 StraBe 250, Darmstadt, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 朱根·霍曼 Heumann, Jurgen 瑞赫德·史卡特勒 Schuttler, Reinhard

裝

訂

線

353816

申請日期	86 年 3 月 6 日
案 號	86102737
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) 魯夫·裘斯克 Juschke, Ralf
	國 籍	(4) 德國
	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
三、申請人	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：
I P C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

1996 年 3 月 1 日 196 07 832.6

☒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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種供製備環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺及其鹽類之方法。

從歐洲專利 E P 0 0 5 7 3 2 7 B 1 案號中可得知環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺及這些化合物之鹽類含有至少兩個環碳原子。此一形態之化合物可藉由環化反應從相對應之開鏈前驅物中製得。根據上述之專利說明書，該等化合物係藉使氣態氮通過一相對應之全氟烷—雙—磺醯氟溶液而製備。該最初以鉍鹽形式獲得之環狀化合物都可藉由此一步驟而形成。而那些具有其他陽離子之亞胺或亞胺鹽則可藉由交換反應而製得。

從 W O 8 8 / 0 3 3 3 1 案號中可得知，依此方法所製備之環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺鹽，特別是相對應之鋰鹽，可使用做為鋰二級電池之非水性電解質中的導電鹽。

從 E P 0 0 5 7 3 2 7 B 1 案號中知悉，其內所述之製備方法只能獲得並非十分滿意的產量。吾人之研究可確定此一事實，而且可顯示目標化合物係以被不想要之副產物及其他雜質污染的形態獲得，彼等化合物將難以分離出，而且在產量上會有進一步的損失。然而，對做為電池電解質之組份而言，這些化合物之高且再現性的純度基本上是很重要。

目前頃發現到，若相對應之全氟烷—雙—磺硫氟溶液係配合著徹底地強力攪拌而緩慢地計量加入於液態氮中，則環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺及其鹽類便可以實際上定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

量之產量且大部份不含副產物與雜質的形態獲得。

再者，也發現到，此化合物環 - 二氟甲烷雙 (磺醯基) 亞胺本身即是新穎的；同時彼之鹽類也可藉由如本發明之方法獲得。

所以，本發明係關於一種藉使相對應之全氟烷 - 雙 - 磺硫氟進行環化反應以供製備環狀全氟烷雙 (磺醯基) 亞胺及其鹽類的方法，其中該全氟烷 - 雙 - 磺硫氟溶液係配合著徹底地強力混合而緩慢地計量加入於液態氨中。

再者，本發明係關於該環 - 二氟甲烷雙 (磺醯基) 亞胺基之新穎鉍鹽及鋰鹽。

並且，本發明係關於環 - 二氟甲烷雙 (磺醯基) 亞胺基化鋰之用做為鋰二級電池之非水性電解質的導電鹽。

最後，本發明係關於供用於鋰二級電池之非水性電解質，其包含該化合物環 - 二氟甲烷雙 (磺醯基) 亞胺基化鋰，及含有此類電解質之鋰二級電池。

根據本發明之方法係啓始於相同的非環狀起始化合物，且原則上係之基於如已知方法之相同的環化反應。然而，其基本上的差異是，在此實例中起始化合物係於液態氨中及液態氨之溫度下環化，且在反應過程中因所選之反應條件的緣故，該反應夥伴氨總是以過量方式存在。經推測，副產物及雜質之生成將大部份都被此過量氨及低反應溫度抑制住。

液態氨係依本身即知悉之方法藉用適當的冷卻使氨氣體冷凝而製造。液態氨之溫度係 -70°C ，甚而更低。適

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

用於實驗室至模擬工廠規模之冷卻可藉助於乾冰（固態二氧化碳），甲醇／乾冰冷凍混合物或液態氮來進行。液化作用係藉由冷凝氮氣體並使之通入冷卻的反應容器內而進行。

全氟烷雙（磺鹽基）亞胺係以溶於合適有機溶劑之溶液形態使用。經證明，四氫呋喃（T H F）係較佳的溶劑。同時較便利的是，將液態氮冷凝液也溶解於T H F中。爲了進行環化反應，起始物質之溶液將配合徹底地強力混合而緩慢地計量加入於液態氮或其T H F溶液中。此添加可以小部份方式，例如逐滴地添加來進行，而徹底地混合可藉由攪拌反應混合物來進行。本文必須確定的是，反應混合物是維持在液態氮的溫度下，而相對應的反應熱則是經由冷卻除去。當反應終止時，過量氮可被蒸發，然後藉由T H F萃取殘留物再除去溶劑，目標產物即可以相對應之銨鹽獲得。反應產量很高，可至實際上定量。如此就不需要進一步的純化操作。

該依此獲得之環－全氟烷雙（磺鹽基）亞胺基化銨可藉由簡單的交換反應而轉化成相對應之亞胺或其他金屬鹽。藉由與氫氧化鋰反應而轉化成相對應之鋰鹽係特別令人感興趣的。此反應也是實際上定量地進行，而不會生成副產物及雜質。

關於此反應，舉例之，可在T H F中將該銨化合物與氫氧化鋰一水合物一起煮沸直到不再有氮形成爲止。

在此方法步驟中產量實際上也是定量。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

上

五、發明說明 (4)

令人驚訝的是，迄今尚未揭示之同系的 4 - 員環化合物也可藉由如本發明之方法製得。這些乃為化合物環 - 二氟甲烷雙 (磺醯基) 亞胺及其相對應之銨鹽和鋰鹽。

出乎一般的預料，還可發現到上述之 4 - 員環化合物是非常安定。因此，在 1 0 0 °C 溫度下乾燥貯存期間不會有任何分解作用發生。只有在高於 2 3 0 °C 溫度下，其他方面的無色物質經數小時後會發現到輕微的黃變色。同時，在溶液中，如有機溶劑 (例如 T H F 或乙腈) 中貯存後，也不會發現任何的顏色變化，甚而數週後也沒有偵測到任何的分解產物。

僅基於此一原因，如本發明之新穎化合物環 - 二氟甲烷雙 (磺醯基) 亞胺基化鋰即可顯著地適用做為鋰二級電池之非水性電解質中的導電鹽。

此類電解質除了含有如上述化合物之有機鋰鹽外，還包含一或多個非水性有機溶劑，以及若適當的話尚還可含有另外的添加劑。此類電解質之更詳細內容，及鋰二級電池的組合和作用模式乃為熟諳此藝者所週知。如本發明之化合物便可以完全類似於此用途已知之鋰化合物方式使用。同樣地，如本發明之化合物在此處也可展現非常地安定性。相對應的電池則展示了有關容量及恒壓之顯著特性及關於超過平均值之高次數充電 - 放電循環的無限制功能容量。

實施例 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

環 - 全氟烷 - 1, n - 雙(磺醯基)亞胺基化鉍

冷凝 55 毫升無水氨並經由氣體入口管通入 250 毫升容量之二頸瓶內，此二頸瓶係用乾冰冷卻且供應有一強力冷卻器(溫度 - 70 °C)。其後，將入口管改為滴液漏斗，再逐滴加入 55 毫升無水 THF。

然後，緩慢地且邊攪拌地將一 200 毫莫耳特殊之全氟烷 - 1, n - 雙(磺醯基)(n = 1 - 3)於 100 毫升 THF 的溶液(120 分鐘)逐滴加入於 THF - 氨溶液內。在逐滴添加之期間，須進一步以乾冰冷卻反應瓶。

於放熱反應期間，所生成之氟化鉍及某些亞胺基化鉍會沈澱析出。反應終止時，可藉使該懸浮液加溫至室溫以讓殘留之氨蒸發。在玻璃料上用 100 毫升 THF 萃取沈澱物。

經由蒸餾使該組合起來之 THF 溶液不含溶劑，再於真空中及 40 °C 下乾燥殘留之無色固體物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

上

五、發明說明 (6)

表 1: 環 - 全 氟 烷 - 1, n - 雙 ((磺 醯 基) 亞 胺 基 化 鉍 (n = 1 - 3)

n	m	離析物	產量	M	產物	實驗式
		[g]	[g]		[g mol ⁻¹]	
1	43.22	29.42	g or 70%	210.17		CH ₄ F ₂ N ₂ O ₄ S ₂
2	53.23	44.75	g or 86%	260.18		C ₂ H ₄ F ₄ N ₂ O ₄ S ₂
3	63.23	50.25	g or 81%	310.19		C ₃ H ₄ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂

實施例 2 :

環 - 全 氟 烷 - 1 , n - 雙 (磺 醯 基) 亞 胺 基 化 鉍

邊攪拌地將 4 . 6 克 (1 1 0 毫莫耳) 氫氧化鉍一水合物加入於 1 0 0 毫莫耳該相對應之環 - 全 氟 烷 - 1 , n - 雙 (磺 醯 基) 亞 胺 基 化 鉍於 6 0 毫升 T H F 的溶液中。煮沸此懸浮液直到不再偵測到任何氨放出為止 (約 1 2 0 分鐘) 。待濾出反應溶液並除去溶劑後, 將殘留之固體物溶解於水中, 並用活性炭煮沸 (約 1 8 0 分鐘) 。

其後, 過濾此懸浮物並使水汽提出, 然後在高真空中乾燥殘留之無色固體物。接著, 將此固體物再次地溶解於 5 0 毫升無水 T H F 中, 過濾溶液並再次地除掉溶劑。

為了使亞胺基化鉍不含仍黏附著之 T H F 殘留物, 乃將之懸浮液 5 0 - 6 0 毫升正 - 戊烷三次, 且每次都重新

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

除去溶劑。

接著，在高真空下於一水浴上乾燥環-全氟烷-1，
n-雙(磺醯基)亞胺基化鋰達8小時。如此便可獲得無
色之結晶鹽。

表2:環-全氟烷-1, n-雙((磺醯基)亞胺基化鋰(n=1-3))

n	m	離析物	產量	M	實驗式
		[g]	[g]	產物	
				[g mol ⁻¹]	
1	21.02	19.31 g or 97%	199.07	CF ₂ LiNO ₄ S ₂	
2	26.02	24.16 g or 97%	249.08	C ₂ F ₄ LiNO ₄ S ₂	
3	31.02	28.71 g or 96%	299.09	C ₃ F ₆ LiNO ₄ S ₂	

環-二氟甲烷-1, 1-雙(磺醯基)亞胺基化鋰

鋰含量: 實際值: 3.49% 理論值: 3.49%

¹³C-NMR (CD₃CN, 75.4 MHz, 全部):

δ = 133.94 (t, ¹J_{CF} = 366.9 Hz)

¹⁹F-NMR (CD₃CN, C₆F₆外面的), 75.4
MHz): δ = -86.95 (s)

環-四氟乙烷-1, 2-雙(磺醯基)-亞胺基化鋰:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

鋰含量：實際值：2.80% 理論值：2.79%

^{13}C -NMR (CD_3CN , 125.76 MHz, 30

重量%) : $\delta = 115.58$ (tt, $^1J_{\text{CF}} =$

306.6 Hz), $^2J_{\text{CF}} = 22.6$ Hz)

^{19}F -NMR (CD_3CN , C_6F_6 外面的), 75.4

MHz, 30重量%) : $\delta = -113.72$ (s)

環-六氟丙烷-1, 3-雙(磺鹽基)亞胺基化鋰：

鋰含量：實際值：2.31% 理論值：2.31%

^{13}C -NMR (CD_3CN , 125.76 MHz, 30

重量%) : $\delta = 110.72$ (tqi, $^1J_{\text{CF}} =$

273.0 Hz), $^2J_{\text{CF}} = 25.5$ Hz),

113.96 (tt, $^1J_{\text{CF}} = 298.1$ Hz), $^2J_{\text{CF}}$

$= 25.3$ Hz)

^{19}F -NMR (CD_3CF , C_6F_6 外面的), 75.4

MHz, 30重量%) : $\delta = -125.21$

(qi, $^3J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz), -118.77 (t,

$^3J_{\text{FF}} = 8.5$ Hz)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺及其
鹽類之製備方法

本發明係關於環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺及其鹽類
之製法。

該新穎化合物環-二氟甲烷雙(磺醯基)亞胺基化鋰
乃顯著地適用做為鋰二級電池之非水性電解質中的導電鹽
。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱： Process for the preparation of cyclic)
perfluoroalkanebis (sulfonyl) imides and salts thereof

The invention relates to a process for the
preparation of cyclic perfluoroalkanebis(sulfonyl)-
imides and salts thereof.

The new compound lithium cyclo-
difluoromethanebis(sulfonyl)imide is outstandingly
suitable as a conductive salt in non-aqueous
electrolytes for lithium secondary batteries.

87年10月15日

353816

附件 A：第 86102737 號專利申請案
中文申請專利範圍修正本 民國 87 年 10 月呈

(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

1. 一種供製備環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺及其鹽類之方法，彼係藉使相對應之全氟烷—雙—磺醯氟進行環化反應；且其特徵為該全氟烷—雙—磺醯氟溶液係配合著徹底地強力混合而緩慢地計量加入於液態氨中。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該全氟烷—雙—磺醯氟係溶解於T H F中。

3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該最初獲得之環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺鉍鹽係藉由交換反應而轉化成相對應之亞胺或另外的金屬鹽。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其特徵為該環狀全氟烷雙(磺醯基)亞胺鉍鹽係與氫氧化鋰反應，而獲得相對應之鋰鹽。

5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為二氟甲烷雙—磺醯氟係轉化成環—二氟甲烷雙(磺醯基)亞胺基化鉍。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其特徵為該產物接著與氫氧化鋰反應以獲得環—二氟甲烷雙(磺醯基)亞胺基化鋰。

7. 一種化合物，其為環—二氟甲烷雙(磺醯基)亞胺，環—二氟甲烷雙(磺醯基)亞胺基化鉍，或環—二氟甲烷雙(磺醯基)亞胺基化鋰。

8. 如申請專利範圍第7項之化合物，其為環—二氟甲烷雙(磺醯基)亞胺基化鋰。

9. 如申請專利範圍第8項之化合物，其係用做為鋰

六、申請專利範圍

二級電池之非水性電解質中的導電鹽。

1 0 . 一種用於鋰二級電池之非水性電解質，含有化合物環－二氟甲烷雙（磺醯基）亞胺基化鋰。

1 1 . 一種鋰二級電池，含有申請專利範圍第 1 0 項之電解質。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線