

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2012/026360 A1

PCT

(43) 国際公開日
2012年3月1日(01.03.2012)

- (51) 国際特許分類:
C01B 21/093 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068553
- (22) 国際出願日: 2011年8月16日(16.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-187381 2010年8月24日(24.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP). 三菱マテリアル電子化成株式会社(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 Akita (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本田 常俊 (HONDA Tsunetoshi) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 神谷 武志 (KAMIYA Takeshi) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 松村 典明 (MATSUMURA Noriaki) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田

市茨島三丁目1番6号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP).

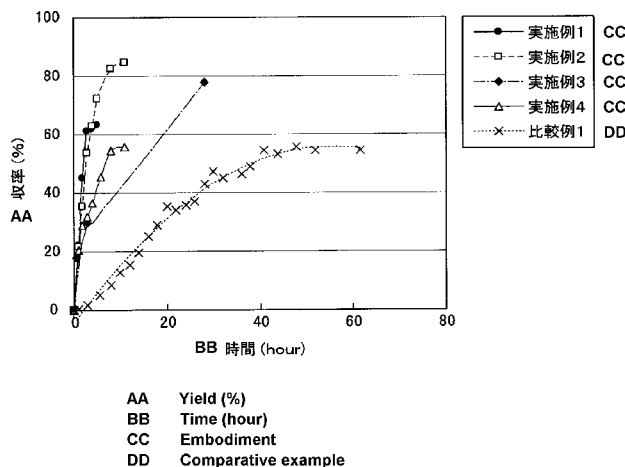
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: ビス (フルオロスルホニル) イミドの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A simple bis(fluorosulfonyl)imide manufacturing method, with a high reaction rate, characterized in that fluorosulfuric acid and fluorosulfonyl isocyanate are reacted in the presence of one or more salt compounds represented by the chemical formula MX, in which M represents an alkali metal cation, an alkali earth metal cation, or an onium cation, and X represents one of the following anions: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, FSO₃⁻, or (FSO₂)₂N⁻.

(57) 要約: 反応速度が速く、簡便な方法で生産が可能なビス (フルオロスルホニル) イミドの製造方法を提供する。フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを、化学式 (MX) で示される塩化合物のいずれか一種又は二種以上の存在下で反応させることを特徴とするビス (フルオロスルホニル) イミドの製造方法を選択する。但し、上記Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、オニウムカチオンのいずれか一種のカチオンであり、上記Xは、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SO₄²⁻、FSO₃⁻、(FSO₂)₂N⁻のいずれか一種のアニオンである。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法の改良に関する。

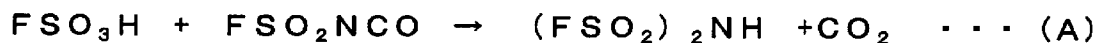
本願は、2010年8月24日に、日本に出願された特願2010-187381号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ビス（フルオロスルホニル）イミド（ $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$ ）は、イオン導電材料やイオン液体のアニオン源として有用な物質であることが知られている。そして、ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法としては、下記の非特許文献1が知られている。

[0003] 具体的に、非特許文献1には、フルオロ硫酸（ FSO_3H ）とフルオロスルホニルイソシアネート（ FSO_2NCO ）とを混合した後に加熱して反応させる方法が開示されている。これにより、下記反応式（A）に示すような化学反応が生じ、ビス（フルオロスルホニル）イミド及び炭酸ガス（ CO_2 ）が生成される。生成したビス（フルオロスルホニル）イミド及び過剰に投入したフルオロ硫酸は減圧蒸留で回収することができる。

[0004] [化1]



先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Chem. Ber. 97, No. 3 (1964) Appel & Rittersbacher

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、非特許文献1に開示されているビス（フルオロスルホニル

）イミドの製造方法では、 120°C の反応温度で150時間反応を行なって収率が78%であり、反応が非常に遅いという問題があった。したがって、非特許文献1に記載の方法は、工業的に実施することが困難であった。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、反応速度が速く、簡便な方法で生産が可能なビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題について鋭意研究した結果、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを所定の塩の存在下で反応させることにより、反応速度を向上させることができることを見出し、本発明に至った。

[0009] 本発明の一態様のビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法は、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを、下記化学式（1）で示される塩化合物のいずれか一種又は二種以上の存在下で反応させるビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を備え、下記化学式（1）の記号Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、オニウムカチオンのいずれか一種のカチオンであり、下記化学式（1）の記号Xは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 FSO_3^- 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ のいずれか一種のアニオンであるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法である。



[0010] 上記ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法は、フルオロ硫酸に前記塩化合物を加えることにより混合液を調製する混合液調製工程と、前記混合液調製工程後に、前記混合液にフルオロスルホニルイソシアネートを添加する添加工程をさらに備えても良い。

また、上記ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法では、前記添加工程後にフルオロスルホニルイソシアネートが添加された前記混合液を加熱することにより、前記ビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を行ってもよい。

また、上記ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法では、前記混合

液調製工程と前記添加工程との間に、前記混合液を加熱し、前記添加工程にて、加熱された前記混合液にフルオロスルホニルイソシアネートを滴下することにより、前記ビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を行ってもよい。

また、上記ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法は、フルオロ硫酸に、アンモニア、アミンからなる群から選ばれた化合物のいずれか一種又は二種以上を添加して、前記化学式（１）で示される塩化合物を含む反応液を生成する反応液調製工程と、前記反応液調製工程後に、前記反応液にフルオロスルホニルイソシアネートを添加する添加工程をさらに備えてもよい。

また、上記ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法では、前記添加工程後にフルオロスルホニルイソシアネートが添加された前記反応液を加熱することにより、前記ビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を行ってもよい。

また、上記ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法では、前記反応液調製工程と前記添加工程との間に、前記反応液を加熱し、前記添加工程にて、加熱された前記反応液にフルオロスルホニルイソシアネートを滴下することにより、前記ビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を行ってもよい。

[0011] また、上記ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法では、前記フルオロスルホニルイソシアネートと反応する前記フルオロ硫酸に対する、前記化学式（１）で示される塩化合物の量が、モル比で０．１～１０倍の範囲内であってもよい。

また、上記ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法では、前記フルオロ硫酸と前記フルオロスルホニルイソシアネートとの反応温度が、５０～１７０℃の範囲内であってもよい。

発明の効果

[0012] 本発明のビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法によれば、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを所定の塩の存在下で反応さ

せることにより、反応速度を向上させることができる。したがって、反応速度が速く、簡便な方法で生産が可能なビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の効果を説明するための図であり、実施例1～4及び比較例1の反応開始からの経過時間とビス（フルオロスルホニル）イミドの収率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明のビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法について詳細に説明する。

本発明のビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法は、フルオロ硫酸（ $\text{F SO}_3\text{H}$ ）とフルオロスルホニルイソシアネート（ $\text{F SO}_2\text{NCO}$ ）とを、下記化学式（2）で示される塩化合物の存在下で反応させることを特徴としている。



[0015] 但し、上記化学式（2）において、上記Mは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、オニウムカチオンのいずれか一種のカチオンである。

具体的には、アルカリ金属元素としては、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）等が挙げられる。

アルカリ土類金属元素としては、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）等が挙げられる。

オニウムイオンとしては、例えば、窒素、硫黄、酸素、リン、セレン、錫、ヨウ素、アンチモン等の孤立電子対を有する元素を含んだ化合物に陽イオン型の原子団が配位して生ずる少なくとも一つの有機基を有するカチオンであればよく、特に制限されない。

[0016] 上記化学式（2）において、上記Xは、フッ素アニオン（ F^- ）、塩素アニオン（ Cl^- ）、臭素アニオン（ Br^- ）、ヨウ素アニオン（ I^- ）、硫酸アニ

オン (SO_4^{2-})、フルオロ硫酸アニオン (FSO_3^-)、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン ($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$) のいずれか一種のアニオンである。

[0017] 本発明のビス(フルオロスルホニル)イミドの製造方法では、上記化学式(2)で示される塩化合物の少なくともいずれか一種の存在下で、フルオロ硫酸およびフルオロスルホニルイソシアネートを反応させることが必要とされる。また、上記化学式(2)で示される塩化合物を二種以上存在させても良い。

[0018] 本発明のビス(フルオロスルホニル)イミドの製造方法では、上記化学式(2)で示される塩化合物を、フルオロスルホニルイソシアネートと反応するフルオロ硫酸に対して、モル比で0.1～10倍の範囲で存在させることが好ましい。さらに好ましい塩化合物のフルオロ硫酸に対するモル比としては、0.1～1倍の範囲が挙げられる。ここで、フルオロスルホニルイソシアネートと反応するフルオロ硫酸に対して、モル比で0.1倍未満の上記塩化合物の存在下では、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとの反応速度を向上させる効果が十分に得られないために好ましくない。一方、フルオロスルホニルイソシアネートと反応するフルオロ硫酸に対して、モル比で10倍を超えると経済的に無駄である。

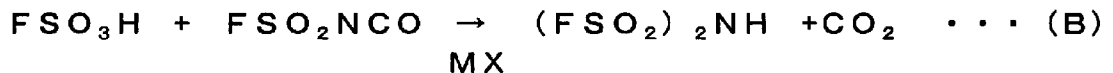
[0019] さらに、本発明のビス(フルオロスルホニル)イミドの製造方法では、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとの反応温度を、50～170℃の範囲とすることが好ましく、60～150℃の範囲とすることがより好ましい。ここで、上記反応温度が50度未満であると、反応が遅くなるため好ましくない。一方、上記反応温度が170℃を超えると、一方の原料であるフルオロスルホニルイソシアネートが揮発しやすくなり、ビス(フルオロスルホニル)イミドの収率の低下を招くために好ましくない。

[0020] 本発明の反応機構は、以下のように説明される。上記式(2)で示される塩化合物(MX)の存在下で、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを反応させることにより、下記反応式(B)で示すような化学反応

が進む。その結果、ビス（フルオロスルホニル）イミドと、二酸化炭素（ CO_2 ）とが生成される。

本発明のメリットとしては、副生する二酸化炭素が気体であるため、反応系外への排出が容易であり、反応系に残存しないことが挙げられる。

[0021] [化2]



[0022] 以下に、本発明のビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法の第一の方法を説明する。上記第一の方法では、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとの反応系に、上記化学式（2）で示される塩化合物を直接添加する。

[0023] 具体的説明すると、上記第一の方法は、フルオロ硫酸に上記化学式（2）で示される塩化合物を加えた混合液を調整する第一の工程と、この混合液にフルオロスルホニルイソシアネートを添加または滴下する第二の工程とを含む。

上記第一の方法では、上記第一の工程および第二の工程が終了した後、フルオロスルホニルイソシアネートを添加された混合液を加熱することで、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを反応させても良い。

また、別法として、上記第一の工程で調製された、フルオロ硫酸および上記塩化合物を含む混合液を予め加熱し、そこへフルオロスルホニルイソシアネートを添加することで、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを反応させても良い。

[0024] 第一の方法における第一の工程では、上述したように、上記化学式（2）で示される塩化合物を、フルオロスルホニルイソシアネートと反応するフルオロ硫酸に対して、モル比で0.1～10倍の範囲となるように調製することに留意する。

[0025] 第一の方法において、上記塩化合物存在下で、フルオロ硫酸およびフルオロスルホニルイソシアネートを反応させる工程では、上述したように、フル

オロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとの反応温度を、 $50 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の範囲となるように制御することに留意する。

[0026] また、本発明のビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法の第二の方法としては、一方の原料であるフルオロ硫酸に所定の塩基を添加して当該フルオロ硫酸の一部と反応させることにより上記化学式（2）で示される塩化合物を生成する方法が挙げられる。

[0027] 具体的説明すると、上記第二の方法は、フルオロ硫酸に、アンモニア、アミンからなる群から選ばれた化合物（塩基）のいずれか一種又は二種以上を添加して、反応液を生成する第一の工程と、この反応液にフルオロスルホニルイソシアネートを添加または滴下する第二の工程とを含む。

上記第二の方法では、上記第一の工程および第二の工程が終了した後、フルオロスルホニルイソシアネートを添加された反応液を加熱することで、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを反応させても良い。

また、別法として、上記第一の工程で調製された、フルオロ硫酸および上記塩化合物を含む反応液を予め加熱し、そこへフルオロスルホニルイソシアネートを添加することで、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを反応させても良い。

[0028] 第二の方法における第一の工程では、先ず、フルオロ硫酸にアンモニア（ NH_3 ）、アミン（ $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ）からなる群から選ばれた化合物のいずれか一種又は二種以上を添加する。

[0029] フルオロ硫酸に上記化合物を添加することにより、フルオロ硫酸の一部と添加した上記化合物とが反応し、上記化学式（2）で示される化合物の一種であるフルオロ硫酸塩（ $\text{FSO}_3 \cdot \text{M}$ ）が生成する。これにより、フルオロ硫酸と上記化合物との反応液である、フルオロ硫酸とフルオロ硫酸塩との混合物を含む反応液が生成される。

[0030] 第二の方法における第二の工程では、第一の工程で得られたフルオロ硫酸とフルオロ硫酸塩との混合物を含む反応液に、フルオロスルホニルイソシアネートを添加した後、加熱する。もしくは反応液を加熱し、その反応液にフ

ルオロスルホニルイソシアネートを滴下する。これにより、第二の方法においても、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを、上記化学式(2)で示される塩化合物の存在下で反応させることができる。

[0031] 以上説明したように、本発明のビス(フルオロスルホニル)イミドの製造方法によれば、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを化学式(2)で示される塩化合物の存在下で反応させることにより、ビス(フルオロスルホニル)イミドを生成する反応の速度を向上させることができる。これにより、反応速度が速く、簡便なビス(フルオロスルホニル)イミドの製造方法を提供することができる。

[0032] したがって、本発明によれば、イオン伝導材料及びイオン液体のアニオンとして有用なビス(フルオロスルホニル)イミドを容易に製造することが可能となる。

実施例

[0033] 以下、実施例によって本発明の効果をさらに詳細に説明する。なお、本発明は実施例によって、なんら限定されるものではない。

[0034] (実施例1)

攪拌機および温度計を備えた容量が100mLの反応器にフルオロ硫酸14g、フルオロ硫酸=1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン塩35g、フルオロスルホニルイソシアネート18gを仕込み加熱し、6時間反応させた。反応開始時では、反応器の温度計の測定値が79℃になった時点でフルオロスルホニルイソシアネートの還流が確認された。そして、その後反応が進むにつれ原料のフルオロスルホニルイソシアネートが消費されたため、徐々に昇温し、4時間後には、反応器の温度計の測定値は140℃に達した。さらに、その状態のまま140℃で2時間反応させた後、反応を終了した。反応中は、二酸化炭素ガスの発生が確認された。

反応終了後、反応器内の反応液を水-アセトン混合液に溶解し、¹⁹F-NMRにて分析を行なった。その結果、ビス(フルオロスルホニル)イミドの存在を示す51.9ppmのピークが確認された。また、内部標準添加法に

より、ビス（フルオロスルホニル）イミドのフルオロスルホニルイソシアネート基準の収率は、64%であった。

[0035]（実施例2）

攪拌機および温度計を備えた容量が200 mLの反応器にフルオロ硫酸19 g、フルオロ硫酸＝トリエチルアミン塩37 g、フルオロスルホニルイソシアネート23 gを仕込み加熱し、11時間反応させた。反応開始時では、反応器の温度計の測定値が82℃になった時点でフルオロスルホニルイソシアネートの還流が確認された。そして、その後反応が進むにつれ原料のフルオロスルホニルイソシアネートが消費されたため、徐々に昇温し、5時間後には、反応器の温度計の測定値は140℃に達した。さらに、その状態のまま140℃で6時間反応させた後、反応を終了した。反応中は、二酸化炭素ガスの発生が確認された。

反応終了後、反応内の反応液を ^{19}F -NMRにて分析を行なった。その結果、ビス（フルオロスルホニル）イミドの存在を示す51.9 ppmのピークが確認された。また、内部標準添加法により、ビス（フルオロスルホニル）イミドのフルオロスルホニルイソシアネート基準の収率は、85%であった。

[0036]（実施例3）

攪拌機および温度計を備えた容量が50 mLのガラス製反応器に塩化アンモニウム3.2 gを仕込み、室温でフルオロ硫酸15.0 gを滴下した。フルオロ硫酸の滴下と同時に、塩化水素ガスの発生が確認された。

その後、120℃に温度を保ちながらフルオロスルホニルイソシアネート18.8 gを22時間かけて反応器内へ滴下し、滴下終了後さらに6時間反応させた後、反応を終了した。反応中は、二酸化炭素ガスの発生が確認された。

反応終了後、反応器内の反応液を ^{19}F -NMRにて分析を行なった。その結果、ビス（フルオロスルホニル）イミドの存在を示す51.9 ppmのピークが確認された。また、内部標準添加法により、ビス（フルオロスルホニ

ル) イミドのフルオロスルホニルイソシアネート基準の収率は、78%であった。

[0037] (実施例4)

攪拌機および温度計を備えた容量が100 mLの反応器にフルオロ硫酸15 gを仕込み、そこに、反応器の温度計の測定値を5℃以上15℃以下に保ちながら、1-メチルイミダゾール12 gを1時間かけて滴下し、フルオロ硫酸=1-メチルイミダゾリウム塩27 gを得た。

そして、得られたフルオロ硫酸=1-メチルイミダゾリウム塩27 gにフルオロ硫酸15 gを添加し、120℃に加熱した。そこに、反応器の温度計の測定値を120℃に保ちながらフルオロスルホニルイソシアネート19 gを7.5時間かけて滴下し、滴下終了後さらに3.5時間反応させた後、反応を終了した。反応中は、二酸化炭素ガスの発生が確認された。

反応終了後、反応液を水-アセトン混合液に溶解し、 ^{19}F -NMRにて分析を行なった。その結果、ビス(フルオロスルホニル)イミドの存在を示す51.9 ppmのピークが確認された。また、内部標準添加法により、ビス(フルオロスルホニル)イミドのフルオロスルホニルイソシアネート基準の収率は、55%であった。

[0038] (比較例1)

攪拌機および温度計を備えた容量が50 mLのガラス製反応器にフルオロ硫酸15.0 gとフルオロスルホニルイソシアネート18.8 gとを仕込み、反応器を加熱し63時間反応させた後、反応を終了した。反応開始時では、反応器の温度計の測定値が77℃になった時点でフルオロスルホニルイソシアネートの還流が確認された。そして、その後反応が進むにつれ原料のフルオロスルホニルイソシアネートが消費されたため、徐々に昇温し、反応終了時の反応器の温度計の測定値は148℃であった。反応中は、穏やかな二酸化炭素ガスの発生が確認された。

反応終了後、反応器内の反応液を水に溶解し、 ^{19}F -NMRにて分析を行なった。その結果、ビス(フルオロスルホニル)イミドの存在を示す51.

9 p p mのピークが確認された。また、内部標準添加法により、ビス（フルオロスルホニル）イミドのフルオロスルホニルイソシアネート基準の収率は、54%であった。

[0039] なお、上記実施例1～4及び比較例1においては経時的にサンプリングを行い、 ^{19}F -NMRの内部標準添加法で収率の確認を行なった。図1に、実施例1～4及び比較例1におけるビス（フルオロスルホニル）イミドの収率の変化を示す。図1において、横軸は反応開始からの経過時間（hour）を示しており、縦軸は内部標準添加法による、ビス（フルオロスルホニル）イミドのフルオロスルホニルイソシアネート基準の収率（%）を示している。

図1に示される結果から以下のことが示された。すなわち、本発明の実施例1～4では、比較例1と比べ、早い反応速度でかつ高い収率で、ビス（フルオロスルホニル）イミドが生産された。

産業上の利用可能性

[0040] 本発明のビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法によれば、フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを所定の塩の存在下で反応させることにより、反応速度を向上させることができる。したがって、反応速度が速く、簡便な方法で生産が可能なビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

ビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

フルオロ硫酸とフルオロスルホニルイソシアネートとを、下記化学式（1）で示される塩化合物のいずれか一種又は二種以上の存在下で反応させるビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を備え、

下記化学式（1）の、記号Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、オニウムカチオンのいずれか一種のカチオンであり、

下記化学式（1）の、記号Xは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 FSO_3^- 、 $(FSO_2)_2N^-$ のいずれか一種のアニオンであるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。



[請求項2]

請求項1に記載されたビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

フルオロ硫酸に前記塩化合物を加えることにより混合液を調製する混合液調製工程と、

前記混合液調製工程後に、前記混合液にフルオロスルホニルイソシアネートを添加する添加工程とをさらに備えるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

[請求項3]

請求項2に記載されたビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

前記添加工程後にフルオロスルホニルイソシアネートが添加された前記混合液を加熱することにより、前記ビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を行うビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

[請求項4]

請求項2に記載されるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

前記混合液調製工程と前記添加工程との間に、前記混合液を加熱し、前記添加工程にて、加熱された前記混合液にフルオロスルホニルイ

ソシアネートを滴下することにより、前記ビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を行うビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

[請求項5] 請求項1に記載されるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって

フルオロ硫酸に、アンモニア、アミンからなる群から選ばれた化合物のいずれか一種又は二種以上を添加して、前記化学式（1）で示される塩化合物を含む反応液を生成する反応液調製工程と、

前記反応液調製工程後に、前記反応液にフルオロスルホニルイソシアネートを添加する添加工程とをさらに備えるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

[請求項6] 請求項5に記載されるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

前記添加工程後にフルオロスルホニルイソシアネートが添加された前記反応液を加熱することにより、前記ビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を行うビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

[請求項7] 請求項5に記載されるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

前記反応液調製工程と前記添加工程との間に、前記反応液を加熱し、前記添加工程にて、加熱された前記反応液にフルオロスルホニルイソシアネートを滴下することにより、前記ビス（フルオロスルホニル）イミド生成工程を行うビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

[請求項8] 請求項1から7のいずれか一項に記載されるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

前記フルオロスルホニルイソシアネートと反応する前記フルオロ硫酸に対する、前記化学式（1）で示される塩化合物の量が、モル比で

0. 1～10倍の範囲内であるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

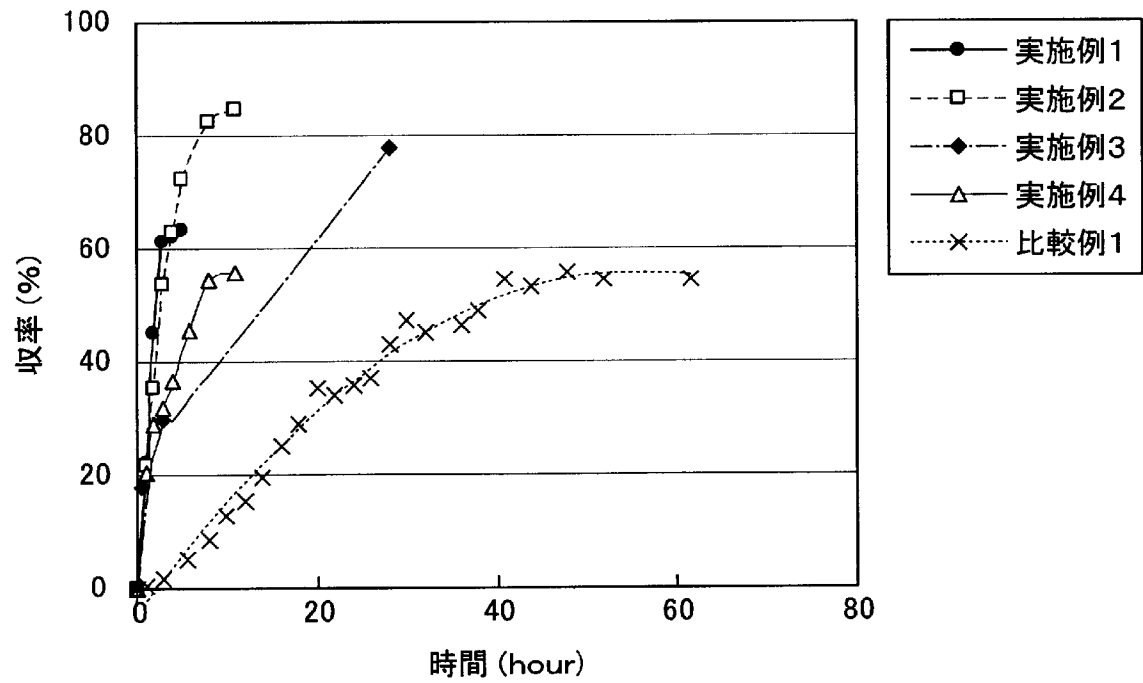
[請求項9] 請求項1から7のいずれか一項に記載されるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

前記フルオロ硫酸と前記フルオロスルホニルイソシアネートとの反応温度が、50～170℃の範囲内であるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

[請求項10] 請求項8に記載されるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法であって、

前記フルオロ硫酸と前記フルオロスルホニルイソシアネートとの反応温度が、50～170℃の範囲内であるビス（フルオロスルホニル）イミドの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B21/093(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B3/00-39/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII), Cplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3379509 A (OLIN MATHIESON CHEMICAL CORP.), 23 April 1968 (23.04.1968), entire text & GB 1024329 A & DE 1143494 B & DE 1143495 B & FR 1351486 A	1-10
A	US 3387946 A (OLIN MATHIESON CHEMICAL CORP.), 11 June 1968 (11.06.1968), entire text & DE 1199244 B	1-10
A	WO 2009/123328 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text & JP 2010-168249 A & JP 2010-168308 A & JP 2010-189372 A & US 2011/0034716 A1 & EP 2257495 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2011 (02.09.11)Date of mailing of the international search report
13 September, 2011 (13.09.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068553

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/010613 A1 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B21/093 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B3/00-39/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII), CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 3379509 A (OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION) 1968.04.23, 全文 & GB 1024329 A & DE 1143494 B & DE 1143495 B & FR 1351486 A	1-10
A	US 3387946 A (OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION) 1968.06.11, 全文 & DE 1199244 B	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田澤 俊樹

4 G

3 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/123328 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2009.10.08, 全文 & JP 2010-168249 A & JP 2010-168308 A & JP 2010-189372 A & US 2011/0034716 A1 & EP 2257495 A1	1-10
A	WO 2010/010613 A1 (第一工業製薬株式会社) 2010.01.28, 全文 (ファミリーなし)	1-10