

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】令和5年12月8日(2023.12.8)

【国際公開番号】WO2022/196230

【出願番号】特願2023-506885(P2023-506885)

【国際特許分類】

C 0 7 C 3 0 7 / 0 2 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 C 3 1 1 / 5 3 (2 0 0 6 . 0 1)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7 (2 0 1 0 . 0 1)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 (2 0 1 0 . 0 1)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8 (2 0 1 0 . 0 1)

H 0 1 M 4 / 5 2 5 (2 0 1 0 . 0 1)

H 0 1 M 4 / 5 0 5 (2 0 1 0 . 0 1)

H 0 1 M 4 / 5 8 (2 0 1 0 . 0 1)

10

【 F I 】

C 0 7 C 3 0 7 / 0 2

C 0 7 C 3 1 1 / 5 3

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 4 / 5 0 5

H 0 1 M 4 / 5 8

20

【手続補正書】

【提出日】令和5年9月15日(2023.9.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

30

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

本開示のリチウム(N-カルボニル)スルホンアミド化合物(すなわち、化合物(A))は、上記式(1)で表されるので、リチウム二次電池用非水電解液(以下、「非水電解液」という場合がある。)に添加されて使用されると、高温環境下でリチウム二次電池が保存されても、直流抵抗の増加、及び放電容量の低下を抑制することができる。

リチウム二次電池の詳細については、図1及び図2を参照して後述する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

40

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

式(1)中、R¹及びR²の各々で表される「アリアル基」の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシ基、又は炭素数1~6のアルキル基で置換されてもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が特に好ましい。「アリアル基」において、ハロゲン原子に置換さ

50

れる水素原子の数は、特に限定されず、1個～5個が好ましい。

炭素数1～6のアルコキシ基は、アルキル基が直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよい。炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～6のアルコキシ基は、炭素数1～3のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基がより好ましい。「アリール基」において、炭素数1～6のアルコキシ基に置換される水素原子の数は、特に限定されず、1個～3個が好ましい。

炭素数1～6のアルキル基は、直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよい。炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～6のアルキル基は、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基、及びエチル基がより好ましい。「アリール基」において、炭素数1～6のアルキル基に置換される水素原子の数は、特に限定されず、1個～3個が好ましい。

10

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

20

【0063】

本開示の添加剤(B)に含まれるリチウム(N-カルボニル)スルホンアミド化合物(I)(すなわち、化合物(B))は、上述したリチウム(N-カルボニル)スルホンアミド化合物(I)(すなわち、化合物(B))として例示したものと同様のものが挙げられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

30

【0079】

以下、化合物(C)又は化合物(B)を単に「リチウム(N-カルボニル)スルホンアミド化合物(I)」という。

以下、添加剤(A)又は添加剤(B)を単に「添加剤」という。

以下、非水電解液(A)又は非水電解液(B)を単に「非水電解液」という。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

40

【0100】

Mは、アルカリ金属である。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。中でも、Mは、リチウムであることが好ましい。

Yは、遷移元素、周期律表の13族元素、14族元素、又は15族元素である。Yとしては、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf又はSbであることが好ましく、Al、B又はPであることがより好ましい。YがAl、B又はPの場合、アニオン化合物の合成が比較的容易になり、製造コストを抑えることができる。

bは、アニオンの価数及びカチオンの個数を表す。bは、1～3の整数であり、1であることが好ましい。bが3以下であれば、アニオン化合物の塩が混合有機溶媒に溶解しや

50

すい。

m及びnの各々は、配位子の数に係する値である。m及びnの各々は、Mの種類によって決まる。mは、1～4の整数である。nは、0～8の整数である。

qは、0又は1である。qが0の場合、キレートリングが五員環となり、qが1の場合、キレートリングが六員環となる。

R³は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基を表す。これらのアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基又はハロゲン化アリーレン基は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでいてもよい。具体的には、これらの基の水素原子の代わりに、置換基を含んでもよい。置換基としては、ハロゲン原子、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、又は水酸基が挙げられる。これらの基の炭素元素の代わりに、窒素原子、硫黄原子、又は酸素原子が導入された構造であってもよい。qが1でmが2～4である場合、m個のR³はそれぞれが結合していてもよい。そのような例としては、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。

10

R⁴は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基を表す。これらのアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基又はハロゲン化アリール基は、R³と同様に、その構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでいてもよく、nが2～8のときにはn個のR⁴は、それぞれ結合して環を形成してもよい。R⁴としては、電子吸引性の基が好ましく、特にフッ素原子が好ましい。

20

Q¹、及びQ²は、それぞれ独立に、O、又はCを表す。つまり、配位子はこれらヘテロ原子を介してYに結合することになる。

【**手続補正6**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0179

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【0179】

30

第二工程における上記の反応は、常圧下、減圧下のいずれでも行える。第二工程における反応はリチウム(N-カルボニル)スルホンアミド化合物の生成を阻害する成分(例えば水分)の混入を防ぐ観点から、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。リチウム(N-カルボニル)スルホンアミド化合物の生成を阻害する成分としては、水などが挙げられる。不活性雰囲気としては、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などが挙げられる。

第二工程における反応温度は、好ましくは-20以上60以下、より好ましくは0以上40以下、さらに好ましくは10以上30以下である。

第二工程における反応時間は、反応を効率よく進行させる観点から、好ましくは30分以上12時間以内、より好ましくは1時間以上6時間以内である。

【**手続補正7**】

40

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0226

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【0226】

<第二工程：リチウムメトキシカルボニルトシルアミド(I-1)の合成>

合成例1(合成化合物I-5)における第二工程と同様の方法で、メトキシカルボニルトシルアミド(1.52g、6.63mmol)、溶媒としてテトラヒドロフラン(30mL)、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド(1.3M)テトラヒドロフラン溶液(5.1mL、6.63mmol)を用い、反応を行った。

50

これにより、第6白色固体のリチウムメトキシカルボニルトシルアミド(0.99g、4.20mmol、収率63%)を得た。

第6白色固体の¹H-NMR(DMSO-d₆)による測定結果を以下に示す。

¹H-NMR: 2.31(s, 3H)、3.25(s, 3H)、7.16(d, J = 7.8 Hz, 2H)、7.59(d, J = 7.8 Hz, 2H)

【**手続補正8**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0384

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

10

【0384】

<第二工程：リチウムメトキシカルボニル-4-(トリフルオロメトキシ)フェニルスルホンアミド(I-40)の合成>

合成例2(合成化合物(I-10))における第二工程と同様の方法で、メトキシカルボニル-4-(トリフルオロメトキシ)フェニルスルホンアミド(3.10g、10.4mmol)、溶媒としてテトラヒドロフラン(40mL)、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド(1.3M)テトラヒドロフラン溶液(7.57mL、9.84mmol)を用い、反応を行った。

これにより、第74白色固体のリチウムメチルカルボニル4-(トリフルオロメトキシ)フェニルスルホンアミド(0.40g、1.31mmol、収率13%)を得た。

20

第74白色固体の¹H-NMR(DMSO-d₆)による測定結果を以下に示す。

¹H-NMR: 2.36(s, 3H)、7.42(d, J = 9.0 Hz, 2H)、7.74(d, J = 9.0 Hz, 2H)

【**手続補正9**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0418

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【0418】

<第二工程：リチウムプトキシカルボニル-4-(トリフルオロメトキシ)フェニルスルホンアミド(I-40)の合成>

30

合成例47(合成化合物(I-47))における第二工程と同様の方法で、プトキシカルボニル-4-(トリフルオロメトキシ)フェニルスルホンアミド(3.06g、8.97mmol)、溶媒としてテトラヒドロフラン(50mL)、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド(1.3M)テトラヒドロフラン溶液(6.90mL、8.97mmol)を用い、反応を行った。

これにより、第85白色固体のリチウムプチルカルボニル4-(トリフルオロメトキシ)フェニルスルホンアミド(2.66g、7.66mmol、収率85%)を得た。

第85白色固体の¹H-NMR(DMSO-d₆)による測定結果を以下に示す。

¹H-NMR: 0.83(d, J = 7.4 Hz, 3H)、1.17-1.27(m, 2H)、1.32-1.42(m, 2H)、3.65(t, J = 6.6 Hz, 2H)、7.32-7.38(m, 2H)、7.78-7.85(m, 2H)

40