(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0058893
(43) 공개일자 2024년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/086 (2006.01) *C01B 21/093* (2006.01)
H01G 11/62 (2013.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 21/086 (2013.01)
C01B 21/093 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7010586
(22) 출원일자(국제) 2022년09월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/075389
(87) 국제공개번호 WO 2023/041519
국제공개일자 2023년03월23일
(30) 우선권주장
21306270.6 2021년09월15일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
스페셜티 오퍼레이션스 프랑스
프랑스 69003 리옹 임메블르 실렉스 2 솔베이 뤼 데 뀌하씨에 9
(72) 발명자
슈미트 에띠엔
프랑스 69510 수시외-엉-자레스뜨 7 뤼 뒤 8 메 1945
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제조하는 무용매 방법**

(57) 요 약

본 개시내용은 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제조하는 방법 및 상기 비스(플루오로설포닐)이미드 염으로부터 비스(플루오로설포닐)이미드의 알칼리 금속 염을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 산업적 규모로 구현가능한 이러한 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 생성하고 고순도 비스(플루오로설포닐)이미드 염을 제공하는 새로운 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류
H01G 11/62 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0568 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제조하는 방법으로서,

[화학식 I]

$[F-(SO_2)-N^{-}-(SO_2)-F]_n\ X_1^{n+}$

(식에서,

- X_1^{n+}는 K^+, Na^+ 및 오늄 양이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온이고,

- n은 1이며 양이온의 원자가를 나타냄),

상기 방법은 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드를 무수 플루오린화수소(III)로 플루오린화하는 것을 포함하고:

[화학식 II]

$[Cl-(SO_2)-N^{-}-(SO_2)-Cl]_n\ X_1^{n+}$

여기서 상기 방법은 용매의 부재 하에, 또는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만인 양의 용매의 존재 하에서, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염 중에서 수행되는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 대기압 하에서 및/또는 압력 해제 수단을 갖는 밀폐된 반응기를 사용하여 수행되는 것인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 플루오린화수소(III)의 화학양론적 양은 비스(클로로설포닐)이미드(II) 1 몰당 1 내지 10 당량인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 일정량 Q_0의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염(I) 및/또는 비스(클로로설포닐)이미드의 염(II)을

(i1) 염(I)의 용융 온도 $Tm_{(I)}$ 초과 및/또는

(i2) 50℃ 초과인

온도 Ta(℃)에서 가열하여, 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(I) 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염을 제조하는 단계,

(ii) 무수 플루오린화수소(III)를 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(I) 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염에 첨가하는 단계,

(iii) 가능하게는, 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드를 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(I)에 첨가하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계 (ii)는:

(ii1) 무수 플루오린화수소(III)를 용융 염(들)에 첨가하는 단계,

(ii2) 가능하게는 비스(클로로설포닐)이미드(II)를 반응 혼합물에 첨가하는 단계

를 포함하는 것인, 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 일정량 Q_0은 모든 반응 물질이 첨가되었을 때, 반응 혼합물의 총 중량의 20 중량% 이상인, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 100℃ 미만의 온도에서 수행되는 것인, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, X_1^{n+}는 NH_4^+인, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 Ic의 비스(플루오로설포닐)이미드의 암모늄 염을 제조하는 방법으로서,

[화학식 Ic]

$[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_n\ NH_4^+$

상기 방법은 비스(클로로설포닐)이미드(IIc)를 무수 플루오린화수소(III)로 플루오린화하는 것을 포함하고,

[화학식 IIc]

$[Cl-(SO_2)-N^--(SO_2)-Cl]_n\ NH_4^+$

여기서 상기 방법은 용매의 부재 하에, 또는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만인 양의 용매의 존재 하에서, 암모늄 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(Ic) 및/또는 화학식 IIc의 암모늄 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염 중에서 수행되는 것인, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 수득가능한, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염으로서,

[화학식 I]

$[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_n\ X_1^{n+}$

(식에서,

- X_1^{n+}는 K^+, Na^+ 및 오늄 양이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온이고,

- n은 1이며 양이온의 원자가를 나타냄),

여기서 용매의 양은 100 ppm 미만인, 염.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 용매의 양은 50 ppm 미만인 염.

청구항 12

화학식 IV의 비스(플루오로설포닐)이미드의 알칼리 염을 제조하는 방법으로서,

[화학식 IV]

$F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$

(식에서, X_3은 Li 또는 Cs, 바람직하게는 Li을 나타냄),

(a) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법을 통해 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제공하는 단계, 및

(b) 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을, 리튬 염 및/또는 세슘 염으로 구성되는 알칼리 제와 반응시키는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 단계 (b)는 적어도 하나의 유기 용매를 포함하는 유기 반응 매질 중에서 수행되며, 상기 유기 용매는 비양성자성 유기 용매, 바람직하게는 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 발레로니트릴 및 아세토니트릴로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항의 방법으로부터 수득된 화학식 IV의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염의, 배터리 전해질 용액 중에서의 용도.

청구항 15

제12항 또는 제13항의 방법으로부터 수득된 화학식 IV의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 포함하는 배터리 용품 또는 성분.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 특허 출원의 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2021년 9월 15일 유럽에서 출원된 Nr. 21306270.6의 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제조하는 방법 및 상기 비스(플루오로설포닐)이미드 염으로부터 비스(플루오로설포닐)이미드의 알칼리 금속 염을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 산업적 규모로 구현가능한 이러한 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 생성하고 고순도 비스(플루오로설포닐)이미드 염을 제공하는 새로운 방법을 제공한다.

배 경 기 술

[0005] 비스(플루오로설포닐)이미드 및 이의 염, 구체적으로 비스(플루오로설포닐)이미드의 리튬 염(LiFSI)은 다양한 기술분야에서 유용한 화합물이다.

[0006] 비스(플루오로설포닐)이미드 및 이의 염의 제조는 문헌에 기재되어 있다. 기재되어 있는 다양한 기술 중의 대부분은 용매 중에서 플루오린화제를 사용한 플루오린화 반응을 이용한다.

[0007] 특히, WO 2017/090877 A1(CLS)은 (1) 비스(클로로설포닐)이미드를 용매 중에서 플루오린화 시약과 반응시킨 후, 알칼리 시약으로 처리하여, 이를 통해 암모늄 비스(플루오로설포닐)이미드를 생성하는 단계; 및 (2) 암모늄 비

스(플루오로설포닐)이미드를 리튬 염기와 반응시키는 단계를 포함하는 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드를 제조하는 방법을 기재한다. 단계 (1)에 사용되는 용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 및 메틸 이소프로필 케톤을 포함하는 알킬 케톤; 메탄올, 무수 에탄올, 1-프로판올, 및 이소프로판올을 포함하는 알코올; 아세토니트릴, 및 프로피오니트릴을 포함하는 알킬 니트릴; 및 테트라하이드로푸란, 및 디알콕시알칸을 포함하는 에테르로 구성되는 군으로부터 선택된다. 그런 다음 용매는 감압 하에 증류 및 농축에 의해 제거된다.

[0008] **WO 2012/117961** A1(Nippon Soda)은 플루오로설포닐이미드 염을 제조하는 방법을 기재한다. 실시예 1 및 실시예 2에 따라, 아세토니트릴 중에서 디(클로로설포닐)이미드로부터 암모늄 디(플루오로설포닐)이미드가 제조된다. 그 후 용매는 감압 하에 증류에 의해 제거된다.

[0009] **JP 2016-145147**(Nippon Shokubai)은 화학식 2로 표시되는 화합물과, 화합물의 1 몰을 기준으로 하여 화학량론적 양으로 1 내지 3 당량의 조성 화학식 3으로 표시되는 화합물을, 화합물의 0 내지 4 질량 배의 용매의 존재 하에 반응시킴으로써 화학식 1로 표시되는 플루오로설포닐이미드 화합물을 제공하는 방법에 관한 것이다.

[0010] 

[화학식 2] [화학식 1]

[0011] [화학식 3]

[0012] $NH_4F(HF)_p$

[0013] (식에서, R^1은 C_{1-6} 플루오로알킬 기이고, R^6은 할로겐 또는 C_{1-6} 플루오로알킬 기이고, $Cat1^+$ 및 $Cat2^+$는 1가 기이고, p는 1 내지 10의 정수임).

[0014] **JP 2014-201453**(Nippon Shokubai)은 카보네이트계 용매, 지방족 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 아미드계 용매, 니트로계 용매, 황계 용매 및 니트릴계 용매로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 용매를 함유하는 반응 용매의 존재 하에 플루오로설포닐 이미드의 알칼리 금속 염을 합성하는 단계, 및 후속하여 방향족 탄화수소계 용매, 지방족 탄화수소계 용매 및 방향족 에테르계 용매로 구성되는 군으로부터 선택되는 플루오로설포닐 이미드의 알칼리 금속 염에 대해 적어도 하나의 불량한 용매와 반응 용매의 공존 하에 반응 용매를 증류 제거함으로써 플루오로설포닐 이미드의 알칼리 금속 염 용액을 농축하는 단계를 포함하는 플루오로설포닐 이미드의 알칼리 금속 염을 제조하는 방법을 기재하며, 농축 단계는 상기 불량한 용매를 반응 용매 및 플루오로설포닐 이미드의 알칼리 금속 염을 함유하는 반응 용액과 혼합하는 단계를 포함한다.

[0015] 문헌에 기재된 바와 같이, 플루오린화에 의한 비스(플루오로설포닐)이미드 및 이의 염의 제조는, 반응성 실체를 분산시키고 이들이 반응할 수 있도록 하기 위해 용매, 예를 들어 유기 용매 중에서 수행된다. 그러나, 배터리 응용분야에 사용될 수 있는 가능한 한 순수한 생성물을 수득하기 위해 이러한 용매는 반응 후에 제거되어야 한다. 용매를 제거하는 단계는 산업적 공정의 복잡성뿐만 아니라 전체 비용을 추가한다. 추가적으로, 이러한 방법으로 구현되기 전에 통상적으로 잔류량의 물을 제거하기 위해 용매를 처리해야 하는데, 실제로는 잔류량의 물이 ppm 수준의 양인 무수 용매만 사용해야 하기 때문이다.

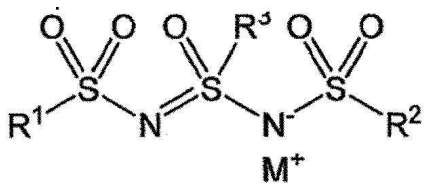
[0016] **WO 2012/096371** A1(Sumitomo Electric Ind)은, $HN(SO_2Cl)_2$(액체 형태)를 무용매 건식 조건 하에 KF(분말 형태)에 적가함으로써 중간 생성물을 형성하는 단계, 및 그 후 중간 생성물 및 KF를 수성 용매 중에서 서로 반응시키는 단계에 의해 $KN(SO_2F)_2$를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 정확하게는, 이 문헌에 기재된 방법에 따르면, 제1 단계에서 $HN(SO_2Cl)_2$ 중 하나의 염소 원소가 플루오린으로 치환되어 알칼리 금속 염 $KN(SO_2Cl)(SO_2F)$인 중간 생성물로 이어지고; 제2 단계에서 다른 염소 원소가 플루오린으로 치환되어 알칼리 금속 염 $KN(SO_2F)_2$로 이어진다. 이러한 2-단계에 따라, $HN(SO_2Cl)_2$가 알칼리 금속 염 $KN(SO_2Cl)(SO_2F)$로 전환되기 때문에, 결과적으로 물이 알칼리 금속 플루오라이드를 용해시키므로 제2 단계에서 물을 사용하는 것이 가능하게 된다.

[0017] 이 문헌에 따르면, 반응의 제1 부분은 무용매 건식 조건 하에 액체 형태의 반응물을 분말 형태인 제2 반응물 상에 떨어뜨림으로써 수행된다. 이는 페이스트와 유사한 중간 생성물로 이어지며, 이는 산업적으로 다루기가 매우 어렵다. 추가적으로, $HN(SO_2Cl)_2$의 $KN(SO_2F)_2$로의 전체 전환은 개별화된 중간체를 사용하여 두 단계로 수행되기 때문에, 반응의 수율뿐만 아니라 최종 생성물의 불순물 수준에도 부정적인 영향을 미친다.

[0018] EP 2 674 395(Nippon Soda Co.)는 암모늄 N,N-디(플루오로설포닐)이미드와 같은 화합물 II를 수득하기 위한 암모늄 N-(클로로-설포닐)-N-(플루오로설포닐)이미드와 같은 화합물 I과 플루오린화수소와의 반응을 개시한다.

[0019] EP 3 489 193(Nippon Catalytic Chem. Ind.)은 하기 화학식 1의 화합물, 이의 제조 방법 및 이의 전해질 조성물에서의 용도를 개시한다:

[0020] [화학식 1]



[0021] .

[0022] WO 2015/143866(Shenzhen Capchem Technology Co., Ltd.)은, 20℃ 미만의 온도에서 비스-클로로설포닐 이미드를 과량의 플루오린화수소 내로 적하시킴으로써, 비스-클로로설포닐 이미드를 액체 플루오린화수소와 반응시키는 단계를 포함하는 비스-플루오로설포닐 이미드의 제조 방법을 개시한다.

발명의 내용

[0023] 본 발명의 목적은 비스(플루오로설포닐)이미드 $X_1N(SO_2F)_2$(식에서, X_1은 K^+, Na^+ 또는 오늄 양이온(예를 들어, NH_4^+)임)의 염을 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 그러한 방법은 산업적 규모로 구현가능하고 고순도 비스(플루오로설포닐)이미드 염을 제공한다.

[0024] 본 발명의 목적은 반응 용매의 증류가 필요하지 않은, 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제조하는 더 간단한 방법을 제공하는 것이다.

[0025] 구체적으로, 본 발명의 방법은 반응물을 분산시키는 역할을 하는, 용융 반응물, 예를 들어 용융 $NH_4N(SO_2Cl)_2$의 존재 하에, 또는 용융 반응 생성물, 예를 들어 용융 $KN(SO_2F)_2$ 또는 용융 $NH_4N(SO_2F)_2$의 존재 하에, 그리고 용매의 부재 하에(또는 매우 제한된 양의 용매의 존재 하에) 수행된다.

[0026] 본 발명은 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제조하는 방법에 관한 것이며,

[0027] [화학식 I]

[0028] $[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_n\ X_1^{n+}$

[0029] (식에서,

[0030] - X_1^{n+}는 K^+, Na^+ 및 오늄 양이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온이고,

[0031] - n은 1이며 양이온의 원자가를 나타냄),

[0032] 상기 방법은 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드를 무수 플루오린화수소(III)로 플루오린화하는 것을 포함하고,

[0033] [화학식 II]

[0034] $[Cl-(SO_2)-N^--(SO_2)-Cl]_n\ X_1^{n+}$

[0035] 여기서, 상기 방법은 용매의 부재 하에, 또는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만인 양의 용매의 존재 하에서, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염 중에서 수행된다.

[0036] 본 발명은 또한 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염에 관한 것이며,

[0037] [화학식 I]

[0038] $[F-(SO_2)-N^{-}-(SO_2)-F]_n\ X_1^{n+}$

[0039] (식에서,

[0040] - X_1^{n+}는 K^+, Na^+ 및 오늄 양이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온이고,

[0041] - n은 1이며 양이온의 원자가를 나타냄),

[0042] 그러한 염은 이의 용매의 양이 100 ppm 미만, 예를 들어 50 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 본 발명의 방법에 의해 수득가능하다.

[0043] 본 발명은 또한 화학식 V의 비스(플루오로설포닐)이미드의 알칼리 염을 제조하는 방법에 관한 것으로,

[0044] [화학식 IV]

[0045] $F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$

[0046] (식에서, X_3은 Li 또는 Cs, 바람직하게는 Li를 나타냄),

[0047] (a) 상기 기재된 방법을 통해 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제공하는 단계, 및

[0048] (b) 상기 비스(플루오로설포닐)이미드의 염(I)을 리튬 염 또는 세슘 염으로 구성되는 알칼리제와 반응시키는 단계

[0049] 를 포함한다.

[0050] 본 발명은 또한 화학식 IV의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염, 및 그러한 염(IV)의 전지 전해질 용액에서의 용도에 관한 것이다:

[0051] [화학식 IV]

[0052] $F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$

[0053] (식에서, X_3은 Li 또는 Cs, 바람직하게는 Li를 나타냄).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 본 출원에서:

[0055] - "~와 ~ 사이"뿐만 아니라 "~ 내지 ~" 등의 표현은 한계를 포함하는 것으로서 이해되어야 하고;

[0056] - 임의의 상세한 설명은 특정 구현예와 관련되어 기재되었더라도 본 발명의 다른 구현예에 적용가능하고 그와 상호교환가능하며;

[0057] - 요소 또는 성분이 인용된 요소 또는 성분의 목록에 포함되고/되거나 그로부터 선택된다고 언급되는 경우, 본 명세서에서 명시적으로 고려되는 관련 구현예에서, 그 요소 또는 성분은 개별적으로 언급된 요소 또는 성분 중 어느 하나일 수도 있거나, 명시적으로 열거된 요소 또는 성분 중 임의의 둘 이상으로 구성되는 군으로부터 선택될 수도 있다는 것을 이해해야 하며; 요소 또는 성분의 목록에 언급된 임의의 요소 또는 성분은 해당 목록에서 생략될 수 있고;

[0058] - 본 명세서에서 종점에 의한 수치 범위에 대한 임의의 언급은 언급된 범위 내에 포함되는 모든 숫자뿐만 아니라 범위의 종점 및 등가물을 포함한다.

[0059] 본 발명의 **제1 목적**은 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제조하는 방법이며,

[0060] [화학식 I]

[0061] $[F-(SO_2)-N^{-}-(SO_2)-F]_n\ X_1^{n+}$

[0062] (식에서,

[0063] - X_1^{n+}는 K^+, Na^+ 및 오늄 양이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온이고,

[0064] - n은 1이며 양이온의 원자가를 나타냄),

[0065] 상기 방법은 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드를 무수 플루오린화수소(III)를 이용하여 플루오린화 하는 것을 포함하고,

[0066] [화학식 II]

[0067] $[Cl-(SO_2)-N^--(SO_2)-Cl]_n\ X_1^{n+}$

[0068] 여기서, 상기 방법은 용매의 부재 하에, 또는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만인 양의 용매의 존재 하에서, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염 중에서 수행된다.

[0069] 무수 플루오린화수소(III)는 바람직하게는 예를 들어 99.95 몰% 초과의 고순도로, 1000 ppm 미만의 H_2O, 10 ppm 미만의 SO_2, 100 ppm 미만의 H_2SO_4, 20 ppm 미만의 H_2SiF_6 및 25 ppm 미만의 As를 갖는다.

[0070] 본 명세서에 기재된 염(I)은 적은 잔류량의 용매, 유리하게는 검출가능하지 않은 양의 용매를 특징으로 하며, 이는 염(I)을 많은 용품, 특히 배터리 용품에 매우 적합하게 만든다. 실제로, 염(I)은 배터리 제품에 직접 사용되지 않을 수 있지만, 그러한 중간체로부터 Li 염이 수득되는 경우, 이 중간체의 순도는 배터리 제품에 사용되는 Li 염의 순도에 긍정적인 영향을 미친다.

[0071] 본 발명의 방법은 용매 및 희석제의 부재 하에 용융물 중에서 수행된다. 더 정확하게는, 본 방법은, 반응물을 분산시키는 역할을 하고, 반응물(II) 및 반응물(III)이 만나서 반응하는 것을 가능하게 하는, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염, 예를 들어 용융 $KN(SO_2F)_2$ 또는 용융 $NH_4N(SO_2F)_2$ 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염, 예를 들어 용융 $NH_4N(SO_2Cl)_2$ 중에서 수행된다. 중요하게도, 본 발명의 방법은 무용매 방법이다. 즉, 반응 동안 반응 혼합물에 용매/희석제가 첨가되지 않거나, 대안적으로 매우 적은 양의 용매/희석제가 첨가된다. 첫째, 이는 용매를 제거하는 단계가 산업 공정의 복잡성뿐만 아니라 전체 비용을 증가시키기 때문에 유리하다. 둘째, 무수 용매(잔류량의 물이 ppm 범위의 양인 것을 특징으로 함)만이 실제로 사용될 수 있으므로, 용매는 통상적으로 그러한 공정에 사용되기 전에 처리되어야 한다.

[0072] 본 발명의 맥락에서, 용어 "용매"는 1/ 반응의 시작부터 종료까지 존재하고, 가능하게는 공정 동안 첨가되고, 2/ 공정 동안 변하지 않으며, 즉 관련 반응물에 대해 비-반응성이고, 3/ 반응 생성물이 순수한 형태로 존재해야 하는 경우 공정 종료시에 제거되어야 한다는 세 가지 누적적 특성을 나타내는 화합물을 의미하고자 한다. 이 정의의 범위 내에 속하는 용매의 예는 아래에 제공된다. 명확성을 위해, 본 발명의 방법에서 사용되는 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염은 상기 언급된 "용매"의 정의에 속하지 않는다. 이는 본 발명의 방법에서 사용되는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염에도 동일하게 적용된다.

[0073] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 명세서에 기재된 방법은 매우 적은 양의 용매, 즉 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만인 양의 용매의 존재 하에 수행된다. 바람직하게는 이 구현예에 따르면, 용매의 양은 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 4 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 0.01 중량% 미만, 또는 0.001 중량% 미만의 용매이다. 반응 혼합물의 총 중량은 반응물의 중량뿐만 아니라 용융 염(들) (I) 및/또는 (II)의 중량을 더하여 얻어진다.

[0074] 이러한 공정에서 통상적으로 사용되는 용매는 잘 알려져 있으며 문헌에 광범위하게 기재되어 있다. 이러한 용매는 비양성자성, 예를 들어 극성 비양성자성일 수 있으며, 다음으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다:

[0075] - 시클릭 및 비시클릭 카보네이트, 예를 들어 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트,

[0076] - 시클릭 및 비시클릭 에스테르, 예를 들어 감마-부티로락톤, 감마-발레로락톤, 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 이소프로필 아세테이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 아세테이트,

[0077] - 시클릭 및 비시클릭 에테르, 예를 들어 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 메틸-t-부틸에테르,

디메톡시메탄, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,3-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,4-디옥산,

[0078] - 아미드 화합물, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, N-메틸 옥사졸리디논,

[0079] - 설폭사이드 및 설폰 화합물, 예를 들어 설포란, 3-메틸설포란, 디메틸설폭사이드, 및

[0080] - 시아노-, 니트로-, 클로로- 또는 알킬- 치환된 알칸 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 아세토니트릴, 발레로니트릴, 아디포니트릴, 벤조니트릴, 니트로메탄, 니트로벤젠.

[0081] 통상적으로, 이러한 공정을 수행하는 데 사용되는 유기 용매는, 배경기술 섹션에 기재된 문헌의 예에서와 같이, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 발레로니트릴 및 아세토니트릴로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0082] 본 발명의 방법의 일 구현예에 따르면, 일정량의 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염, 예를 들어 $NH_4N(SO_2F)_2$는 (액체 상태로도 지칭되는) 용융 상태가 되도록 하기 위해 반응물(또는 반응성 실체)의 첨가 전에 그의 용융 온도 $Tm_{(I)}$ 초과로 가열된다. 반응물은 분말 형태, 슬러리 형태 또는 액체 형태일 수 있으며, 이는 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염, 예를 들어 $NH_4N(SO_2F)_2$를 생산하기 위하여, 이후 상기 반응 혼합물 내로 첨가되어 반응된다. 바람직한 생성물은 용융 형태로서 생산될 수 있으며, 이후 숙련자에게 알려진 임의의 선택된 단계에 따라 고체화될 수 있다. 이는 그러한 반응 생성물(즉, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염)의 양이 반응 시간에 걸쳐 증가함을 의미한다. 즉, 본 발명의 이러한 구현예에 따라, 용융된 반응 생성물은 반응물을 분산시키고 이들이 만나 반응하는 것을 가능하게 하는 매질을 제공하는데 사용된다. 따라서 본 발명에 따르면 용매는 필요하지 않다. 이는 고순도 비스(플루오로설포닐)이미드 염을 수득하기 위해 반응 후 이러한 용매를 제거할 필요가 없기 때문에, 전체 생산 공정을 상당히 단순화하므로 유리하다. 이는 용매용 물을 제거하기 위한 추가의 단계가 필요하지 않다는 추가적인 이점을 제공한다.

[0083] 본 발명의 방법의 또 다른 구현예에 따르면, 일정량의 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 염, 예를 들어 $NH_4N(SO_2Cl)_2$를, 플루오린화제(III), 즉 플루오린화수소의 첨가 전에, 50℃ 초과, 예를 들어 60℃ 초과, 70℃ 초과, 80℃ 초과, 또는 심지어는 89℃ 초과로 가열한다. 그 후, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염, 예를 들어 $NH_4N(SO_2F)_2$를 생산하기 위하여, 플루오린화제를 반응 혼합물에 첨가 및 반응시킨다.

[0084] 본 발명의 방법의 여전히 또 다른 구현예에 따라, 플루오린화 단계 동안 및 후에 반응 혼합물을 용융 상태(액체 상태로도 명명됨)로 유지하기 위하여, 일정량의 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 염, 예를 들어 $NH_4N(SO_2Cl)_2$를, 플루오린화제(III), 즉 플루오린화수소의 첨가 전에, 원하는 생성물, 예를 들어 $NH_4N(SO_2F)_2$의 용융 온도 $Tm_{(I)}$ 초과로 가열한다. 그 후, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염, 예를 들어 $NH_4N(SO_2F)_2$를 생산하기 위하여, 반응물들을 반응시킨다.

[0085] 본 발명에 따라, 비스(클로로설포닐)이미드의 염(II):

[0086] [화학식 II]

[0087] $[Cl-(SO_2)-NH-(SO_2)-Cl]_n\ X_1^{n+}$

[0088] 은 무수 플루오린화수소(III)와 반응된다.

[0089] 본 발명에 따르면, X_1^{n+}는 K^+, Na^+ 또는 오늄 양이온을 나타내고, 여기서 오늄 양이온은 당업자에게 일반적인 의미를 갖는다.

[0090] 오늄 양이온의 예는 포스포늄 양이온, 옥소늄 양이온, 설포늄 양이온, 플루오로늄 양이온, 클로로늄 양이온, 브로모늄 양이온, 요오도늄 양이온, 셀레오늄 양이온, 텔루로늄 양이온, 아르소늄 양이온, 스티보늄 양이온, 비스무토늄 양이온; 이미늄 양이온, 디아제늄 양이온, 니트로늄 양이온, 디아조늄 양이온, 니트로소늄 양이온, 하이드라조늄 양이온, 디아제늄 2가 양이온, 디아조늄 2가 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 4차 암모늄 양이온, 3차 암모늄 양이온, 2차 암모늄 양이온, 1차 암모늄 양이온, 암모늄 NH_4^+ 양이온, 피페리디늄 양이온, 피롤리디늄 양이온, 모르폴리늄 양이온, 피라졸륨 양이온, 구아니디늄 양이온, 이소우로늄 양이온 및

이소티오우로늄 양이온을 포함한다.

[0091] 이들 중, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 4차 암모늄 양이온, 3차 암모늄 양이온, 2차 암모늄 양이온, 1차 암모늄 양이온, 암모늄 NH_4^+ 양이온, 피페리디늄 양이온, 피롤리디늄 양이온, 모르폴리늄 양이온, 피라졸륨 양이온, 구아니디늄 양이온, 및 이소우로늄 양이온이 더욱 바람직하다.

[0092] 이러한 유형의 오늄 양이온의 예는 다음을 포함한다:

[0093] - 이미다졸륨 양이온, 예컨대 1,3-디메틸이미다졸륨 양이온, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-펜틸-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-헵틸-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-데실-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-테트라데실-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-헥사데실-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-옥타데실-3-메틸이미다졸륨 양이온, 1-알릴-3-에틸이미다졸륨 양이온, 1-알릴-3-부틸이미다졸륨 양이온, 1,3-디알릴이미다졸륨 양이온, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨 양이온, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 양이온, 1-헥실-2,3-메틸이미다졸륨 양이온, 및 1-헥사데실-2,3-메틸이미다졸륨 양이온;

[0094] - 피리디늄 양이온, 예컨대 1-에틸피리디늄 양이온, 1-부틸피리디늄 양이온, 1-헥실피리디늄 양이온, 1-옥틸피리디늄 양이온, 1-에틸-3-메틸피리디늄 양이온, 1-에틸-3-히드록시메틸피리디늄 양이온, 1-부틸-3-메틸피리디늄 양이온, 1-부틸-4-메틸피리디늄 양이온, 1-옥틸-4-메틸피리디늄 양이온, 1-부틸-3,4-디메틸피리디늄 양이온, 및 1-부틸-3,5-디메틸피리디늄 양이온;

[0095] - 4차 암모늄 양이온, 예컨대 테트라메틸암모늄 양이온, 테트라에틸암모늄 양이온, 테트라프로필암모늄 양이온, 테트라부틸암모늄 양이온, 테트라헵틸암모늄 양이온, 테트라헥실암모늄 양이온, 테트라옥틸암모늄 양이온, 트리에틸메틸암모늄 양이온, 프로필트리메틸암모늄 양이온, 디에틸-2-메톡시에틸메틸암모늄 양이온, 메틸트리옥틸암모늄 양이온, 시클로헥실트리메틸암모늄 양이온, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 양이온, 트리메틸페닐암모늄 양이온, 벤질트리메틸암모늄 양이온, 벤질트리부틸암모늄 양이온, 벤질트리에틸암모늄 양이온, 디메틸디스테아릴암모늄 양이온, 디알릴디메틸암모늄 양이온, 2-메톡시에톡시메틸트리메틸암모늄 양이온, N-메톡시트리메틸암모늄 양이온, N-에톡시트리메틸암모늄 양이온, N-프로폭시트리메틸암모늄 양이온 및 테트라키스(펜타플루오로에틸)암모늄 양이온;

[0096] - 3차 암모늄 양이온, 예컨대 트리메틸암모늄 양이온, 트리에틸암모늄 양이온, 트리부틸암모늄 양이온, 디에틸메틸암모늄 양이온, 디메틸에틸암모늄 양이온, 디부틸메틸암모늄 양이온, 및 4-아자-1-아조니아비시클로[2.2.2]옥탄 양이온;

[0097] - 2차 암모늄 양이온, 예컨대 디메틸암모늄 양이온, 디에틸암모늄 양이온, 및 디부틸암모늄 양이온;

[0098] - 1차 암모늄 양이온, 예컨대 메틸암모늄 양이온, 에틸암모늄 양이온, 부틸암모늄 양이온, 헥실암모늄 양이온, 및 옥틸암모늄 양이온;

[0099] - 암모늄 양이온 NH_4^+;

[0100] - 피페리디늄 양이온, 예컨대 1-프로필-1-메틸피페리디늄 양이온 및 1-(2-메톡시에틸)-1-메틸피페리디늄 양이온;

[0101] - 피롤리디늄 양이온, 예컨대 1-프로필-1-메틸피롤리디늄 양이온, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 양이온, 1-헥실-1-메틸피롤리디늄 양이온, 및 1-옥틸-1-메틸피롤리디늄 양이온;

[0102] - 모르폴리늄 양이온, 예컨대 4-프로필-4-메틸모르폴리늄 양이온 및 4-(2-메톡시에틸)-4-메틸모르폴리늄 양이온;

[0103] - 피라졸륨 양이온, 예컨대 2-에틸-1,3,5-트리메틸피라졸륨 양이온, 2-프로필-1,3,5-트리메틸피라졸륨 양이온, 2-부틸-1,3,5-트리메틸피라졸륨 양이온, 및 2-헥실-1,3,5-트리메틸피라졸륨 양이온;

[0104] - 구아니디늄 양이온, 예컨대 구아니디늄 양이온 및 2-에틸-1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄 양이온; 및

[0105] - 이소우로늄 양이온, 예컨대 2-에틸-1,1,3,3-테트라메틸이소우로늄 양이온.

[0106] 특히 상기 목록에 특별히 인용된 4차 암모늄 양이온, 3차 암모늄 양이온, 2차 암모늄 양이온, 1차 암모늄 양이

온, 및 암모늄 양이온 NH_4^+가 더욱 바람직하다. 암모늄 양이온 NH_4^+가 가장 바람직한 오늄 양이온이다.

[0107] 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 염은 바람직하게는 다음 염들 중 하나다:

[0108] [화학식 IIa]

[0109] $Cl-(SO_2)-NK-(SO_2)-Cl$

[0110] [화학식 IIb]

[0111] $Cl-(SO_2)-NNa-(SO_2)-Cl$ 또는

[0112] [화학식 IIc]

[0113] $Cl-(SO_2)-NNH_4-(SO_2)-Cl$.

[0114] 본 발명의 방법에 연관된 반응물들(종종 원료로도 명명됨) 중 하나는 무수 플루오린화수소(III)이다.

[0115] 무수 플루오린화수소는 반응 혼합물 중에 임의의 형태로 도입될 수 있다. 이는 액체로서 도입될 수 있거나, 또는 반응 용기 내에 기체로서 도입될 수 있다. 이는 용융 염 (I) 및/또는 (II) 내에 액체 형태 또는 기체 형태로 도입될 수 있다. 이는 또한 반응 용기의 기체상 중에 기체로서 도입될 수도 있다. 무수 플루오린화수소는, 숙련자에게 알려진 임의의 수단에 의해 용융 염 (I) 및/또는 (II) 중에 분산될 수 있다.

[0116] 본 발명에 따라, 플루오린화수소(III)는 무수성이다. 예를 들어 글로브박스 내에서 수행된 칼 피셔 물 적정에 의해 결정된 수분 함량은, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 100 ppm 미만, 50 ppm 미만, 또는 심지어 10 ppm 미만일 수 있다.

[0117] 일부 구현예에서, 플루오린화제(III) 대 비스(클로로설포닐)이미드(II)의 화학량론적 양(몰량으로도 지칭됨)은 0.1:1 내지 20:1, 예를 들어 1:1 내지 10:1, 또는 2:1 내지 8:1이다.

[0118] 일부 구현예에서, 플루오린화제(III)의 화학량론적 양은 비스(클로로설포닐)이미드(II) 1 몰 당 2 당량 이상, 예를 들어 비스(클로로설포닐)이미드(II) 1 몰 당 1 또는 2 내지 10 당량이다. 바람직하게는, 플루오린화제(III)의 화학량론적 양은 비스(클로로설포닐)이미드(II) 1 몰 당 2 내지 8 당량, 또는 비스(클로로설포닐)이미드(II) 1 몰 당 3 내지 6 당량이다. 더욱 바람직하게는, 플루오린화제(III)의 화학량론적 양은 비스(클로로설포닐)이미드(II) 1 몰 당 4 ± 0.8 당량 또는 4 ± 0.5 당량이다.

[0119] 본 발명의 방법은 배치식, 반-배치식 또는 연속 모드로 수행될 수 있다.

[0120] 일 구현예에 따르면, 본 방법은 연속 또는 반-연속 방식으로 수행되며, 반응 혼합물로부터 비스(플루오로설포닐)이미드(I)의 염을 연속적으로 또는 반-연속적으로 인출하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따라, 각 순서 사이에 잔류 HF/HCl 함량의 사전 제거를 고려하여, 반응 혼합물 중에 반응물을 반-연속적으로 첨가하고, 반응 생성물을 반-연속적으로 제거하는 것이 가능하다.

[0121] 일부 구현예에서, 본 발명의 방법은 다음 단계들:

[0122] (i) 일정량 Q_0의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염(I) 및/또는 비스(클로로설포닐)이미드의 염(II)을

[0123] (i1) 염(I)의 용융 온도 $Tm_{(I)}$ 초과 및/또는

[0124] (i2) 50℃ 초과, 예를 들어 60℃ 초과인

[0125] 온도 Ta(℃)에서 가열하여, 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(I) 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염을 제조하는 단계,

[0126] (ii) 기체 형태 또는 액체 형태의 무수 플루오린화수소(III)를 반응 용기에, 예를 들어 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(I) 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염에 첨가하는 단계,

[0127] (iii) 가능하게는, 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드를 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(I)에 첨가하는 단계

[0128] 를 포함한다.

[0129] 온도 Ta(℃)는 비스(플루오로설포닐)이미드의 염(I)의 용융 온도 $Tm_{(I)}$ 이상일 수 있다. 예를 들어, Ta는 $Tm_{(I)}$ + 2℃ 이상일 수 있거나, 또는 Ta는 $Tm_{(I)}$ + 5℃ 이상일 수 있다.

[0130] 온도 Ta(℃)는 50℃ 이상일 수 있다.

[0131] 반응물 들 중 하나, 예를 들어 플루오린화제(III)를, 제2 반응물, 예를 들어 비스(클로로설포닐)이미드(II)의 도입 전에, 반응 혼합물 중에 예비분산시키는 것이 가능하다.

[0132] 일부 구현예에서, 단계 (ii)는, 예를 들어 그 자체가 다음 단계들:

[0133] (ii1) 플루오린화수소(III)를 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(I)에 첨가하는 단계,

[0134] (ii2) 비스(클로로설포닐)이미드(II)를 반응 혼합물에 첨가하는 단계

[0135] 를 포함할 수 있다.

[0136] 이 구현예에 따라, 상기 비스(클로로설포닐)이미드(II)는 액체 형태일 수 있으며, 예를 들어 반응 혼합물 중에 적가될 수 있다.

[0137] 단계 (ii2)에 따르면, 비스(클로로설포닐)이미드(II)는 반응 혼합물에 첨가되기 전에, 30 내지 120℃ 범위의 온도 Tb(℃)까지 가열될 수 있다. 온도 Tb(℃)는 예를 들어 50℃ 내지 100℃, 또는 60℃ 내지 100℃의 범위일 수 있다. 특정 구현예에 따르면, 비스(클로로설포닐)이미드(II)는 온도 Tb(℃) = Ta(℃) ± 10℃, 예를 들어 Ta(℃) ± 5℃까지 가열된다. 또 다른 구현예에 따르면, 비스(클로로설포닐)이미드(II)는 Tb(℃) ≤ Ta(℃) + 10℃, 또는 Tb(℃) ≤ Ta(℃)의 온도까지 가열된다.

[0138] 일부 구현예에서, 단계 (ii)는 플루오르화수소(III) 및 비스(클로로설포닐)이미드(II)를 비스(플루오로설포닐)이미드(I)의 용융 염에 함께 첨가하는 것으로 구성된다.

[0139] 비스(플루오로설포닐)이미드(I)의 용융 염에 반응물(II) 및 반응물(III)을 첨가하는 것은 일반적으로 순차적으로, 점진적으로 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 각각의 반응물의 전체 양은 또한, 특히 공정이 배치식으로 수행되는 경우, 반응 용기에 대해, 예를 들어 여러 번 증분적으로 첨가될 수도 있다.

[0140] 배치식 반응기, 압출기 및 혼합 반죽기가 예를 들어 본 발명에서 사용될 수 있다. 산성 부식 방지재(예를 들어, PTFE, PFA 등)가 선택된 반응기 내부에 코팅(즉, 라이닝)될 수 있다.

[0141] 산업화된 용융 혼합기 또는 용융 블렌더를 참조할 수 있다.

[0142] 사용되는 혼합 반죽기는 염(I)의 융점 초과로 가열하는 것을 허용하고, 가스 생성물을 방출시킬 수 있는 알려진 적합한 혼합 반죽기 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 적합한 혼합 반죽기는 일반적으로 축에 평행한 하나의, 또는 바람직하게는 적어도 두 개의 회전 샤프트를 가지며, 이 중 주요 샤프트는 주위에 배열된 반죽 요소가 있는 영역을 가질 수 있다. 혼합 반죽기는 분 당 5 내지 50의 회전, 특히 바람직하게는 분 당 7.5 내지 40의 회전, 및 구체적으로 분 당 10 내지 30의 회전 범위 내의 회전 속도로 작동되는 로터를 가질 수 있다. 본 발명에 사용되는 혼합 반죽기의 이점은 압출기 내에서보다 체류 시간이 상당히 더 길 수 있다는 것이다. 또한, 환기가 상당히 더 쉽고, 더 큰 정도로 수행될 수 있어서, 가스 생성물의 용이한 방출을 허용한다. 또한, 본 발명의 전단 속도는 혼합 반죽기 내에서 더 용이하게 설정될 수 있다. 반응물에 대한 다양한 공급 시스템이 연속적으로 작동되는 혼합 반죽기 내에서 사용될 수 있다. 용융 반응물이 포함된 경우에 액체 계량이 사용될 수 있다.

[0143] 본 발명에 따른 방법의 일부 단계 또는 모든 단계는 유리하게는 반응 매질의 부식을 견딜 수 있는 장비 내에서 수행된다. 이를 위해, 반응 매질과 접촉하는 부분에 대해, Hastelloy® 브랜드로 판매되는, 몰리브덴, 크롬, 코발트, 철, 구리, 망간, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 탄소 및 텅스텐을 기반으로 하는 합금, 또는 제품명 Inconel® 또는 Monel™로 판매되는, 구리 및/또는 몰리브덴이 첨가된 니켈, 크롬, 철 및 망간의 합금, 보다 구체적으로 Hastelloy C276 또는 Inconel 600, 625 또는 718 합금과 같은 내부식성인 재료가 선택된다. 스테인레스 강, 예컨대 오스테나이트 강 및 보다 구체적으로 304, 304L, 316 또는 316L 스테인레스 강이 선택될 수도 있다. 최대 22 중량%, 바람직하게는 6 중량% 내지 20 중량% 및 더욱 우선적으로 8 중량% 내지 14 중량%의 니켈 함량을 갖는 강철이 사용된다. 304 및 304L 강은 8 중량% 내지 12 중량%에서 변하는 니켈 함량을 갖고, 316 및 316L 강은 10 중량% 내지 14 중량%에서 변하는 니켈 함량을 갖는다. 보다 구체적으로, 316L 강이 선택된다. 반응 매질의 부식에 강한 중합체성 화합물로 이루어지거나 이로 코팅된 장비가 이용될 수도 있다. 구체적으로,

PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌 또는 테플론) 또는 PFA(퍼플루오로알킬 수지)와 같은 재료가 언급될 수 있다. 유리 장비가 또한 사용될 수 있다. 동등한 재료를 사용하는 것은 본 발명의 범위를 벗어나지 않을 것이다. 반응 매질과 접촉하기에 적합할 수 있는 다른 재료로서, 흑연 유도체가 또한 언급될 수 있다. 여과용 재료는 사용되는 매질과 양립가능해야 한다. 플루오린화 중합체(PTFE, PFA), 로딩된 플루오린화 중합체(Viton™)뿐만 아니라 폴리에스테르(PET), 폴리우레탄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 면 및 기타 양립가능한 재료가 사용될 수 있다.

[0144] 본 발명의 방법은 대기압에서 또는 감압 하에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법은 감압 하에 수행된다. 감압 하에 반응을 수행하는 것은 방법 동안 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드로부터 염소 원자를 제거하는 것을 용이하게 하므로 바람직하다. 방법에 적용될 수 있는 압력에 대한 특별한 제한은 없다. 방법은 예를 들어, 0.5 bar 내지 3 bar에서 변하는 압력, 예를 들어 0.7 내지 2.5 bar, 또는 0.9 내지 2 bar에서 변하는 압력에서 수행될 수 있다

[0145] 대안적으로, 본 발명의 방법은 압력 해제 수단이 장치된 밀폐 반응기를 사용하여 수행될 수 있다. 이는 본 발명의 바람직한 구현예 중 하나이다.

[0146] 본 발명의 방법은 유리하게는 수분 오염을 회피하기 위해 질소 또는 아르곤 하에 수행될 수 있다. 본 발명의 방법은 예를 들어 질소 또는 아르곤 하에 수행될 수 있다.

[0147] 본 발명의 방법은 150℃ 미만, 예를 들어 125℃ 미만, 또는 100℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 오늄 염, 예를 들어 $KN(SO_2F)_2$ 및 $NH_4N(SO_2F)_2$의 용융 온도($Tm_{(I)}$)와 150℃에서 변하는 온도에서 수행될 수 있다.

[0148] 본 발명의 방법의 반응 시간은 예를 들어 사용되는 반응기, 반응 시간 및 포함된 반응물 양에 따라 자유롭게 선택될 수 있다. 반응 시간은 1 내지 12시간, 구체적으로 1.5 내지 10시간 또는 2 내지 9시간이 바람직하다.

[0149] 본 방법은 일정량 Q_0의 염 (I) 및/또는 (II)가 용융 상태 또는 실질적으로 용융 상태에 있도록, 이들을 가열하는 것으로 구성되는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 이 단계는 일정량 Q_0의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염(I)을 그의 용융 온도 $Tm_{(I)}$ 이상의 온도 Ta(℃)에서 가열하여 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염(I)을 제조하는 것으로 구성된다. 일부 다른 구현예에서, 이 단계는 염(I) 및 염(II)의 용융 혼합물을 제조하기 위하여, 일정량 Q_0의 염(I) 및 염(II)의 혼합물을 용융 온도 $Tm_{(I)}$ 이상의 온도 Ta(℃)에서 가열하는 것으로 구성된다. 용융 염의 일정량 Q_0은, 모든 반응 물질이 첨가된 후 반응 혼합물의 총 중량의 20 중량% 이상일 수 있다. 예를 들어, 그러한 양 Q_0은 적어도 30 중량%, 적어도 35 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 45 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 55 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 70 중량%일 수 있다. 그러한 양 Q_0은 95 중량% 미만, 90 중량% 미만 또는 85 중량% 미만일 수 있다. 모든 반응성 재료가 첨가되었을 때, 반응 혼합물의 총 중량은 방법 내에 포함된 모든 반응물의 중량에 용융 염 (I) 및/또는 (II)의 중량을 더함으로써 계산될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 일정량 Q_0은, 모든 반응성 재료가 첨가되었을 때, 반응 혼합물의 총 중량의 50 ± 10 중량%이다.

[0150] 본 발명은 방법의 종료시 전환율 C가 적어도 95%, 특히 바람직하게는 적어도 98%, 구체적으로 적어도 99%가 되도록 하는 방식으로 반응 조건을 선택하는 것이 유리하다. 본 발명의 목적을 위해, 전환율 C는 반응된 반응성기, 즉 비스(클로로설포닐)이미드(II) 및 플루오린화제(III)의 몰 비이다. 놀랍게도, 임의의 용매 또는 희석제의 부재에도 불구하고, 반응물(II) 및 반응물(III)의 전환은 본 명세서에 기재된 공정 조건에서 매우 높은 것이 확인되었다.

[0151] 일부 바람직한 구현예에서, 본 방법은 전환율 C가 적어도 95%, 적어도 98%, 적어도 99%, 적어도 99.5%, 적어도 99.9% 또는 적어도 99.99%가 되도록 한다.

[0152] 본 발명의 방법은 반응 혼합물을 80℃ 미만, 예를 들어 60℃ 미만의 온도 Tc(℃)까지 냉각시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0153] 본 발명의 방법은 선택적으로 반응 혼합물을 여과하는 단계를 추가로 포함한다. 여과 단계는 반응 부산물 및/또는 불순물을 제거하기 위한 것이다. 반응 부산물 및/또는 불순물은, 예를 들어 냉각된 반응 혼합물 중에서 불용성인 가수분해 부산물, 오늄 할라이드 불용성 부산물, 또는 숙련자에게 알려진 기타 부산물일 수 있다.

[0154] 여과 제품(깔때기, 막, 누체(Nutsche) 필터, 건조기 등)이 여과에 바람직하게 사용된다.

[0155] 본 발명에 따르면, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 순수한 또는 실질적으로 순수한 염은 반응 종료시 용융 형태로 수득된다.

[0156] 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드는 액체로 남아있도록 하는 온도에서 유지될 수 있는 한편, 분말 형태, 예를 들어 결정화 또는 침전된 형태가 되도록 후처리될 수도 있다. 본 발명의 방법으로 수득된 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드는 용융 형태, 결정화 또는 침전된 형태로 사용될 수 있다. 예를 들어, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염은 더 차가운 온도의 유기 용매, 예를 들어 트리플루오로에탄올에 첨가될 수 있고, 추가 사용 전에 결정화될 수 있다.

[0157] 또 다른 구현예에 따르면, 염(I)은 용융물 중에서 적어도 부분적으로 결정화될 수 있으며, 그런 다음 새로운 반응 사이클에서 추출되거나 재사용/재활용될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드 용융 염은 유기 용매, 예를 들어 디옥산에 첨가되어, 추가의 사용 전에 침전될 수 있다.

[0158] 본 발명의 방법은 또한 다음 반응 파라미터 중 적어도 하나를 측정하고/하거나 모니터링하는 추가적인 단계를 포함할 수 있다:

[0159] - 반응 혼합물 중 비스(클로로설포닐)이미드(II) 대 플루오린화제(III)의 몰 비,

[0160] - 반응 혼합물 중 반응물의 몰 수, 특히 비스(클로로설포닐)이미드(II)의 몰 수,

[0161] - 반응 혼합물의 온도(℃),

[0162] - 압력(atm),

[0163] - 반응 혼합물의 용융 점도, 또는

[0164] - 반응기, 예를 들어 혼합 반죽기의 충전 수준.

[0165] 본 발명의 **제2 목적**은 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염이다:

[0166] [화학식 I]

[0167] $[F-(SO_2)-N^{-}-(SO_2)-F]_n\ X_1^{n+}$

[0168] (식에서,

[0169] - X_1^{n+}는 K^+, Na^+ 및 오늄 양이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온이고,

[0170] - n은 양이온의 원자가를 나타내는 1임).

[0171] 그러한 염(I)은 유리하게는 상기 기재된 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0172] 본 발명의 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염은 예를 들어 용융된 상태, 결정화된 형태 또는 침전된 형태일 수 있다.

[0173] 유리하게는, 본 발명의 방법에 용매가 사용되지 않는다는 사실로 인해, 이러한 염은 미량의 용매도 없거나 매우 적은 양의 잔류 용매를 갖는 순수하거나 실질적으로 순수한 것이다. 이는 가능한 한 순수한 생성물을 수득하기 위해, 일반적으로 염(I)을 제조하는 데 사용되는 용매가 반응 후에 제거되어야 하기 때문에 유리하다. 실제로, 매우 순수한 생성물만이 배터리 응용분야에 사용될 수 있다.

[0174] 일부 바람직한 구현예에서, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염 중 용매의 양은 100 ppm 미만, 예를 들어 90 ppm 미만, 80 ppm 미만, 70 ppm 미만, 60 ppm 미만, 50 ppm 미만, 40 ppm 미만, 30 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만, 또는 심지어 1 미만이다. 이는 본 발명의 방법에 의해 수득된 염의 유리한 특징이다. 남아있는 용매 함량은 GC, 예컨대 헤드스페이스 GC에 의해 결정될 수 있다.

[0175] 본 명세서에 기재된 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염은 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제조하는 방법에 의해 수득되며,

[0176] [화학식 I]

[0177] $[F-(SO_2)-N^{-}-(SO_2)-F]_n\ X_1^{n+}$

[0178] (식에서,

[0179] - X_1^{n+}는 K^+, Na^+ 및 오늄 양이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양이온이고,

[0180] - n은 1이고 양이온의 원자가를 나타냄),

[0181] 상기 방법은 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드를 무수 플루오린화수소(III)로 플루오린화하는 것을 포함하고,

[0182] [화학식 II]

[0183] $[Cl-(SO_2)-NH-(SO_2)-Cl]_n\ X_1^{n+}$

[0184] 여기서 상기 방법은 용매의 부재 하에, 또는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만인 양의 용매의 존재 하에서, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염 및/또는 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 용융 염 중에서 수행된다.

[0185] 그러한 화학식 I의 염은, 어떤 추가의 정제 또는 분리 단계 없이 화학식 II의 비스(클로로설포닐)이미드의 염의 플루오린화로부터 유리하게 직접 수득될 수 있다.

[0186] 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염은 바람직하게는 다음 염들 중 하나이다:

[0187] [화학식 Ia]

[0188] $F-(SO_2)-NK-(SO_2)-F$

[0189] [화학식 Ib]

[0190] $F-(SO_2)-NNa-(SO_2)-F$ 또는

[0191] [화학식 Ic]

[0192] $F-(SO_2)-NNH_4-(SO_2)-F$.

[0193] 상기 기재된 방법에 추가하여, 반응 부산물 및/또는 불순물을 제거하기 위하여 여과 단계가 사용될 수 있다. 반응 부산물 및/또는 불순물은 예를 들어 냉각된 반응 혼합물 중에서 불용성인 가수분해 부산물, 오늄 할라이드 불용성 부산물, 또는 숙련자에게 알려진 기타 부산물일 수 있다.

[0194] 본 발명의 바람직한 구현예는 화학식 Ic의 비스(플루오로설포닐)이미드의 암모늄 염에 관한 것이다:

[0195] [화학식 Ic]

[0196] $F-(SO_2)-NNH_4-(SO_2)-F$

[0197] 이러한 바람직한 구현예에서, 염은 다음 불순물 중 적어도 하나를 함유할 수 있다:

[0198] - NH_4Cl,

[0199] - NH_4F,

[0200] - NH_4HF_2,

[0201] - NH_4FSO_3,

[0202] - $NH_4SO_3NH_2$,

[0203] - $NH_4[N(SO_3H)(SO_2F)]$(OFSI), 및/또는

[0204] - $NH_4[N(SO_3H)_2]$(OSI).

[0205] NH_4Cl 및 NH_4HF_2와 같은 불순물은, 예를 들어 염(Ic) 중에 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 200 ppm 미만 또는 100 ppm 미만, 바람직하게는 90 ppm 미만의 잔류량으로 존재할 수 있다. 이러한 불순물은 염(Ic) 중에 1 ppm 초과, 예를 들어 5 ppm 초과 또는 10 ppm 초과의 양으로 존재할 수 있다.

[0206] 불순물, 예컨대 OFSI 및 OSI는, 예를 들어 염(Ic) 중에 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 400 ppm 미만 또는 300 ppm 미만, 바람직하게는 250 ppm 미만 또는 심지어 200 ppm 미만의 잔류량으로 존재할 수 있다. 이러한 불순물은 염(Ic) 중에 1 ppm 초과, 예를 들어 5 ppm 초과 또는 10 ppm 초과의 양으로 존재할 수 있다.

[0207] 본 발명의 염(I)은 또한 바람직하게는 다음 함량의 화학적 실체 중 적어도 하나를 나타낸다:

[0208] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만의 클로라이드(Cl^-) 함량; 및/또는

[0209] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만의 플루오라이드(F^-) 함량; 및/또는.

[0210] - 30,000 ppm 미만, 바람직하게는 10,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 5,000 ppm 미만의 설페이트(SO_4^{2-}) 함량; 및/또는

[0211] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 철(Fe) 함량; 및/또는

[0212] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 크롬(Cr) 함량; 및/또는

[0213] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 니켈(Ni) 함량; 및/또는

[0214] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만의 아연(Zn) 함량, 및/또는

[0215] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만의 구리(Cu) 함량; 및/또는

[0216] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만의 비스무트(Bi) 함량; 및/또는

[0217] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 나트륨(Na^+) 함량; 및/또는

[0218] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 칼륨(K^+) 함량.

[0219] 플루오라이드 및 클로라이드 함량은 예를 들어 이온 선택 전극(또는 ISE)를 사용하는 은적정법에 의한 적정에 의해 측정될 수 있다. 설페이트 함량은 대안적으로 이온 크로마토그래피 또는 비탁분석(turbidimetry)에 의해 측정될 수 있다.

[0220] 원소 불순물 함량은 예를 들어 ICP-AES(유도 결합 플라즈마)에 의해 측정될 수 있으며; 보다 구체적으로, Na 함량은 AAS(원자 흡착 분광법)에 의해 측정될 수 있다.

[0221] 본 발명의 **제3 목적**은 화학식 IV의 비스(플루오로설포닐)이미드의 알칼리 염을 제조하는 방법이다:

[0222] [화학식 IV]

[0223] $F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$

[0224] (식에서, X_3은 Li 또는 Cs, 바람직하게는 Li를 나타냄).

[0225] 상기 방법은

[0226] (a) 상기 기재된 공정을 통해 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제공하는 단계, 및

[0227] (b) 비스(플루오로설포닐)이미드(I)의 염을 리튬 염 또는 세슘 염으로 구성되는 알칼리제와 반응시키는 단계

[0228] 를 포함한다.

[0229] 일부 구현예에서, 본 발명은 화학식 V의 비스(플루오로설포닐)이미드의 리튬 염을 제조하는 방법에 관한

것으로,

[0230] [화학식 V]

[0231] $F-(SO_2)-NLi-(SO_2)-F$

[0232] (a) 상기 기재된 방법을 통해 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염을 제공하는 단계, 및

[0233] (b) 비스(플루오로설포닐)이미드의 염(I)을 리튬 염과 반응시키는 단계

[0234] 를 포함한다.

[0235] 본 발명에 따라, 상기 기재된 것과 같이, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 순수한 또는 실질적으로 순수한 염이 수득된다.

[0236] 일 구현예에 따라, 단계 (b)는, 예를 들어 용융된 형태의 염(I)을 이용하여, 예를 들어 임의의 추가의 정제 없이, 직접 수행될 수 있다.

[0237] 대안적으로, 염은 단계 b)에서 실시되기 전에 정제될 수 있다. 예를 들어, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 용융 염은, 더 차가울 수 있는 유기 용매, 예를 들어 트리플루오로에탄올에 첨가될 수 있다. 그러한 경우, 염(I)은 단계 (b)를 수행하기 전에 결정화 될 것으로 예측된다.

[0238] 또 다른 구현예에 따라, 화학식 I의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염의 적어도 부분적 결정화를 가능하게 하는 온도를 선택함으로써, 염(I)은 용융물 중에서 적어도 부분적으로 결정화될 수 있고, 이후 새로운 반응 사이클에서 추출되거나 또는 재사용/재활용될 수 있다.

[0239] 본 발명의 **제 4 목적**은 화학식 IV의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염이다:

[0240] [화학식 IV]

[0241] $F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$

[0242] (식에서, X_3은 Li 또는 Cs, 바람직하게는 Li를 나타냄).

[0243] 그러한 염(IV)은 바람직하게는 상기 기재된 방법에 따라 수득될 수 있다.

[0244] 본 발명의 염(IV)은 또한 바람직하게는 다음 함량의 화학적 실체 중 적어도 하나를 나타낸다:

[0245] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만의 클로라이드(Cl^-) 함량; 및/또는

[0246] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만의 플루오라이드(F^-) 함량; 및/또는.

[0247] - 30,000 ppm 미만, 바람직하게는 10,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 5,000 ppm 미만의 설페이트(SO_4^{2-}) 함량; 및/또는

[0248] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 철(Fe) 함량; 및/또는

[0249] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 크롬(Cr) 함량; 및/또는

[0250] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 니켈(Ni) 함량; 및/또는

[0251] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만의 아연(Zn) 함량, 및/또는

[0252] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만의 구리(Cu) 함량; 및/또는

[0253] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만의 비스무트(Bi) 함량; 및/또는

[0254] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 나트륨(Na^+) 함량; 및/또

는

[0255] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만의 칼륨(K^+) 함량.

[0256] 본 발명의 **제5 목적**은 화학식 IV의 비스(플루오로설포닐)이미드의 염의 배터리 전해질 용액에서의 용도에 관한 것이다.

[0257] 본 명세서에 참조로 포함된 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시내용이 용어를 불명확하게 만들 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충되는 경우, 본 설명이 우선시될 것이다.

[0258] **실시예**

[0259] 본 발명은 이제 다음 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이며, 실시예의 목적은 단지 예시적인 것이고, 본 개시내용의 범위를 제한하는 것을 의도하지 않는다.

[0260] 실시예 1 - 용융 NH_4FSI 중에서 NH_4FSI 염의 형성

[0261] 교반 샤프트, 4개의 차단벽(baffle), 및 -5℃까지 냉각된 응축기가 설치된, 예비건조된 하스텔로이(Hastelloy) 오토클레이브 내로, 50 g의 NH_4FSI(252 mmol)를 질소 스트림 하에 고체 분말 투여기(doser)를 사용하여 도입시켰다. 분말을 90℃에서 용융시키고, 0.5시간 동안 교반을 지속하였다. 이중자켓 첨가 깔대기를 사용하여, 50 g의 용융 NH_4CSI(216 mmol)를 1시간의 기간에 걸쳐 반응 혼합물에 첨가하였다. 90℃에서 0.5시간 후, 온도를 100℃ 미만으로 유지하면서 17.2 g의 무수 액체 HF(860 mmol)를 교반 하에 용기 내로 나누어 도입시켰으며, 교반을 2.5시간 동안 지속하였다. 과량의 HF를 배기하기 위하여 12시간 동안 질소 스트림으로 시스템을 플러시하였다(flush).

[0262] 그 후 시스템이 자연적으로 냉각되는 동안, 200 g의 디옥산을 1.5시간에 걸쳐 상기 혼합물에 첨가하였다. 격렬한 교반 하에 추가 1시간 후, 이종성 반응 매질을 25℃까지 냉각시키고, PTFE-여과 깔대기 상으로 옮겼다. 고체박을 여과 (PTFE 0,22 μm 막)하여 단리하였다. 결과로서 수득된 고체박을 100 g의 신선한 1,4-디옥산을 이용하여 세척하였다. 결과로서 수득된 고체박을 실온에서 12시간 동안 진공 하에 건조시켰다.

[0263] 고체 생성물을 ^{19}F NMR로 분석하였으며, 이는 NH_4FSI에서 92.3%의 수율을 나타내었다(79.4 중량%, ^1H-NMR에 의해 결정된 바에 따라 20.4 중량%의 1,4-디옥산을 함유함).

[0264] 실시예 2 - 용융 NH_4CSI 중에서 NH_4FSI 염의 형성

[0265] 교반 샤프트, 4개의 차단벽, 및 -5℃까지 냉각된 응축기가 설치되고, 80℃에서 예열시킨, 예비건조된 하스텔로이 오토클레이브 내로, 80℃에서 예열시킨 83.3g (360 mmol)의 용융 NH_4CSI를 이중자켓 첨가 깔대기를 이용하여 약 40 g/시간의 속도로 용기에 도입시켰다. 반응 혼합물을 90℃ 미만으로 유지하면서, 21.6 g의 액체 무수 HF(1080 mmol)를 나누어 도입시켰다. 90℃에서 6시간 동안 교반을 지속하였다. 반응 혼합물을 12시간 동안 질소 스트림으로 스트리핑하였다.

[0266] 그 후 250 g의 1,4-디옥산을 교반 하에 반응 혼합물에 첨가하였다. 1시간 후, 결과로서 수득된 현탁액을 질소 하에 여과 장치 내로 옮기고, 결과로서 수득된 고체를 여과하여 단리하였다. 그 후, 여과된 용액을 2시간 내에 10℃까지 냉각시켰다. 25℃에서 여과하여 결정을 단리시킨 후, 120 g의 신선한 1,4-디옥산을 이용하여 이를 세척하였다. 상기 고체를 실온에서 12시간 동안 진공 하에 건조시켰다.

[0267] NH_4FSI-S1로서 나타낸 용매화된 고체 생성물을 ^{19}F NMR로 분석하였으며, NH_4FSI에서 93.4%의 수율을 나타내었다(80.1 중량%, ^1H-NMR에 의해 결정된 바에 따라 19.8 중량%의 1,4-디옥산을 함유함).

[0268] 실시예 3 - 비스(플루오로설포닐)이미드 리튬 염 형성

[0269] 질소 분위기 하에서, 실시예 1에서 수득된 8.8 g의 NH_4FSI-S1(0.352 mmol) 용액을 60 g의 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 중에 용해시켰다. 14.8 g의 고체 $LiOH.H_2O$(0.352 mmol)를 실온에서 10분 내에 용기에 첨가하였다. 1시간 교반한 후, (NaOH 적정에 의해 측정된) NH_4^+ 이온의 전환율은 90% 초과였다. 매질을 감압 하(P= 20 mbar, T= 0℃)에 처음으로 농축하였다. 120 mL의 EMC를 첨가하고, 동일한 조건 하에서 두 번째로 농축을 수행하였다. 농축

된 용액을 30℃에서 24시간 동안 진공 압력 하에 건조시켰다. 5 g의 점성이 있는 투명한 액체가 수득되었다. ^{19}F NMR 분석은 99 중량% 초과의 순도를 나타내었다. 다른 플루오린화된 종은 검출되지 않았다.