



등록특허 10-2118025



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월02일
(11) 등록번호 10-2118025
(24) 등록일자 2020년05월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/093 (2006.01) *C07C 303/40* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 21/0935 (2013.01)
C07C 303/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7016136
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월19일
심사청구일자 2018년05월18일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월17일
- (65) 공개번호 10-2015-0085842
- (43) 공개일자 2015년07월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2013/052785
- (87) 국제공개번호 WO 2014/080120
국제공개일자 2014년05월30일
- (30) 우선권주장
1261127 2012년11월22일 프랑스(FR)
- (56) 선행기술조사문헌
CN101654229 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

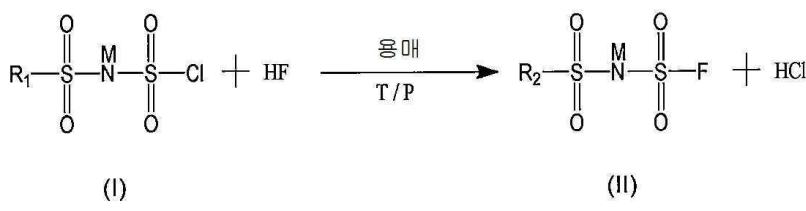
- (73) 특허권자
아르고마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 퀘롱브, 르 데스띠엔느
도르브 420
- (72) 발명자
오두레아우, 소피
프랑스 에프-69320 페이진 임파쎄 데 빌니어스 2
슈미트, 그레고리
프랑스 에프-69440 모르난트 르 왈트비쎄 17
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **플루오로설포닐기를 함유하는 이미드 염을 제조하는 방법****(57) 요약**

본 발명은 적어도 하나의 플루오로설포닐기를 포함하는 불화 화합물을 수득하기 위한 불화 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 하기 화학식 (I)의 화합물을 하기 도식에 따라 적어도 하나의 유기 용매에서 무수 불화수 소산과 반응시키는 적어도 한 단계를 포함하는, 하기 화학식 (II)의 불화 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다:



상기 식에서, R_1 은, $\text{R}_1 = \text{Cl}$ 일 때, $\text{R}_2 = \text{F}_1$ 인 특수한 경우를 제외하고, R_1 이 R_2 와 동일하고, R_1 이 R_2 와 동일할 때, R_1 및 R_2 는 해밋(Hammett) 파라메터 σ_p 가 0보다 큰 전자-끄는 기, 예컨대 F, CF_3 , CHF_2 , CH_2F , C_2HF_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$, C_2F_5 , C_3F_7 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$, C_3HF_6 , C_4F_9 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$, C_5F_{11} , $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$, CF_2OCF_3 , C_6F_{13} , C_7F_{15} , C_8F_{17} 또는 C_9F_{19} 를 나타내고, M은 수소 원자, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 사차 암모늄 양이온을 나타낸다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 화합물을 하기 도식에 따라 적어도 하나의 유기 용매에서 무수 불화수소산과 반응시키는 적어도 한 단계를 포함하는, 하기 화학식 (II)의 불화 화합물을 제조하는 방법:



상기 식에서, R_1 은, $\text{R}_1 = \text{Cl}$ 일 때, $\text{R}_2 = \text{F}$ 인 특수한 경우를 제외하고, R_2 와 동일하고, R_1 이 R_2 와 동일할 때, R_1 및 R_2 는 F , CF_3 , CHF_2 , CH_2F , C_2HF_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$, C_2F_5 , C_3F_7 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$, C_3HF_6 , C_4F_9 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$, C_5F_{11} , $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$, CF_2OCF_3 , C_6F_{13} , C_7F_{15} , C_8F_{17} 또는 C_9F_{19} 로부터 선택되는, 해밋(Hammett) 파라메터 σ_p 가 0보다 큰 전자-끄는 기를 나타내고, M 은 수소 원자, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 사차 암모늄 양이온을 나타내고,

화학식 (I)의 화합물이 무수 HF와 반응하는 단계에 앞서 용매 또는 용매 혼합물에 용해되고,

HF가 화합물 (I)의 화합물이 용해된 용매 또는 용매 혼합물에 가스 형태로 도입된다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 유기 용매가 1 내지 70개의 공여체 수를 갖는 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 용매가 에스테르, 니트릴, 디니트릴, 에테르, 디에테르, 아민 또는 포스핀으로부터 선택될 수 있는 방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 반응 단계가 0°C 내지 용매 또는 용매 혼합물의 비등점 사이의 온도 T 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 반응 단계가 0 내지 16 절대 바(bar absolute) 사이의 압력 P 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물 및 용매 또는 용매 혼합물 간의 중량 비가 0.001 내지 10임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물 및 사용된 HF 간의 몰 비가 0.01 내지 0.5임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 불화 단계 이후에 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 사차 암모늄 양이온 염

을 수득하기 위한 양이온 교환 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 화학식 (II)의 화합물이 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_3\text{HF}_6\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ 또는 $\text{LiNSO}_2\text{C}_9\text{F}_{19}\text{SO}_2\text{F}$ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 플루오로설포닐기를 포함하는 불화 화합물을 수득하기 위한 불화 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 설포닐 이미드 타입의 음이온은 이들의 매우 낮은 염기도에 의해 배터리에서 무기염 또는 슈퍼콘텐서에서 유기 염의 형태로 에너지 저장 분야 또는 이온성 액체의 분야에서 증가적으로 이용되고 있다. 배터리 시장이 충분히 확장된 상태이고 배터리 제조 비용의 감소가 중요한 과제가 되고 있으므로, 이러한 유형의 음이온을 낮은 비용으로 대규모 합성하는 방법이 필요하다.

[0003] Li-이온 배터리의 특수한 분야에서, 현재 가장 일반적으로 이용되는 염은 LiPF_6 지만, 이러한 염은 제한된 열적 안정성, 가수분해에 대한 불안정성 및 이에 따라 낮은 배터리 안전성과 같은 다수의 단점을 나타낸다. 최근에, FSO_2^- 기를 갖는 새로운 염이 연구되었고, 많은 장점, 예를 들어 양호한 이온 전도도 및 가수분해에 대한 내성이 입증되었다. 이러한 염들 중 하나인 LiFSI ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)은, 이것을 LiPF_6 을 대신할 우수한 후보로 만드는 매우 유리한 특성을 나타내었다.

[0004] LiFSI 또는 이의 상응하는 산을 합성하는 공정은 거의 기재되지 않았지만, 이러한 모든 공정에서, 중요한 단계는 S-F 결합 형성 단계임이 명확하게 자명하다.

[0005] 기재된 첫 번째 합성 경로 (Appel & Eisenbauer, Chem Ber. 95, 246-8, 1962)는 불화황산 (FSO_3H)을 우레아와 반응시키는 것으로 구성된다. 따라서, FSO_3H 의 사용은 이미 S-F 결합을 형성하는 것을 가능하게 만들었지만, 이러한 생성물의 부식성 및 독성은 상기 공정의 산업화를 허용하지 않았다.

[0006] 두 번째 경로 (Ruff & Lustig, Inorg. Synth. 1968, 11, 138-43)는, 먼저, 하기 화학식 $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$ 을 갖는 이염화 화합물을 합성한 다음, AsF_3 으로 염소/불소 교환을 수행하는 것으로 구성된다. 그러나, 이러한 공정은 높은 비용 및 AsF_3 의 독성으로 인해 산업화될 수 없었다.

[0007] 문서 WO 02/053494호는 비양자성 용매에서 알칼리 금속 양이온 또는 오늄 타입의 양이온 (NR_4^+)일 수 있는 일가 양이온의 플루오라이드를 이용하여 $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$ 상에서 Cl/F 교환으로 구성된 세 번째 경로를 기재한다. 상기 문서에 따르면, 반응은 매우 느린 것으로 판명되었다.

[0008] 문서 WO 07/068822호의 실시예 10은 무수 불화수소산에서 비스(플루오로설포닐)이미드의 합성을 기재한다. 이에 따라, 반응은 1 g의 비스(클로로설포닐)이미드 및 4 g의 무수 HF를 이용하여 오토클레이브에서 다양한 반응 온도와 시간으로 수행된다. 상기 문서는 130°C의 온도에서 조차, 반응 수율이 55%를 초과하지 못했다고 교시한다. 또한, 불순물의 존재는 산업적 규모에서 분리가 어려웠다고 교시되어 있다. 상기 문서는 HF를 이용한 비스(플루오로설포닐)이미드의 합성을 만족스럽지 못하다고 결론내리고, 리튬 플루오라이드의 이용을 추천한다.

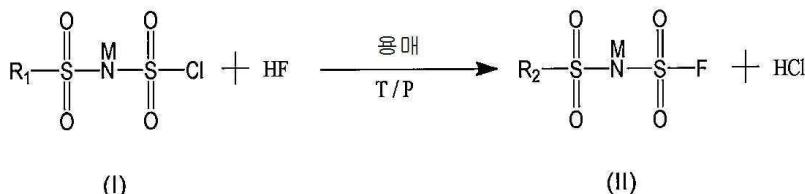
[0009] 이러한 선입견에도 불구하고, 본 출원인은 무수 불화수소산을 이용함에 의해 적어도 하나의 플루오로설포닐기

(비스(플루오로설포닐)이미드 포함)를 포함하는 불화 화합물을 제조하는 방법을 개발하였다. 이러한 공정은 산업적 규모로의 예측이 용이한 장점이 있고 HF는 또한 저렴하다는 장점을 갖는다.

발명의 내용

본 출원인은 놀랍게도 유기 용매에서 화학식 (I) $-R_1(SO_2)_2ClNM$ 의 화합물을 무수 불화수소산과 반응시킬 때, 불화 화합물에 대한 수율이 실질적으로 정량적임을 관찰하였다.

본 발명에 따라 불화 화합물을 제조하는 공정은 하기 화학식 (I)의 화합물을 적어도 하나의 유기 용매에서 무수 불화수소산과 반응시키는 적어도 한 단계를 포함한다. 본 발명에 따라 무수 불화수소산과 반응시키는 단계는 하기와 같이 도식적으로 표시될 수 있다:



상기 식에서,

- R_1 은, $R_1 = Cl$ 일 때, $R_2 = F$ 인 특수한 경우를 제외하고, R_2 와 동일하고, R_1 이 R_2 와 동일할 때, R_1 및 R_2 는 해밀(Hammett) 파라메터 σ_p 가 0보다 큰 전자-끄는 기, 예컨대 F, CF_3 , CHF_2 , CH_2F , C_2HF_4 , $C_2H_2F_3$, $C_2H_3F_2$, C_2F_5 , C_3F_7 , $C_3H_2F_5$, $C_3H_4F_3$, C_3HF_6 , C_4F_9 , $C_4H_2F_7$, $C_4H_4F_5$, C_5F_{11} , $C_3F_5OCF_3$, $C_2F_4OCF_3$, $C_2H_2F_2OCF_3$, CF_2OCF_3 , C_6F_{13} , C_7F_{15} , C_8F_{17} 또는 C_9F_{19} 를 나타내고;

- M은 수소 원자, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 사차 암모늄 양이온을 나타낸다.

유기 용매는 바람직하게는 1 내지 70개, 유리하게는 5 내지 65개의 공여체 수를 갖는다. 용매의 공여체 수는 $-\Delta H$ 값을 나타내고, ΔH 는 용매와 오염화안티몬 간의 상호작용의 엔탈피이다 (Journal of Solution Chemistry, vol. 13, No. 9, 1984). 용매로서, 에스테르, 니트릴 또는 디니트릴, 에테르 또는 디에테르, 아민 또는 포스핀이 특히 언급될 수 있다.

메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 이소부티로니트릴, 글루타로니트릴, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 디에틸이소프로필아민, 피리딘, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀 및 디에틸이소프로필포스핀이 용매로서 적합할 수 있다.

무수 불화수소산을 반응시키는 단계는 바람직하게는 0°C 내지 이용되는 용매 또는 용매 혼합물의 비등점 사이의 온도 T 에서 수행될 수 있다. 유리하게는, 이러한 온도는 5°C 내지 용매 또는 용매 혼합물의 비등점 사이이다.

본 발명에 따르면, 무수 불화수소산을 반응시키는 단계는 바람직하게는 0 내지 16 절대 바(bar absolute) 사이의 압력 P에서 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 공정은 바람직하게는 화학식 (I)의 화합물을 무수 HF와 반응하는 단계에 앞서 용매 또는 용매 혼합물에 용해시킴에 의해 수행된다.

화학식 (I)의 화합물 및 용매 또는 용매 혼합물 간의 중량 비는 바람직하게는 0.001 내지 10, 유리하게는 0.005 내지 5이다.

HF는 반응 매질에 바람직하게는 가스 형태로 도입된다.

화학식 (I)의 화합물 및 사용된 HF 간의 몰 비는 바람직하게는 0.01 내지 0.5, 유리하게는 0.05 내지 0.5이다.

HF와 반응시키는 단계는 밀폐된 매질 (closed medium) 또는 개방 매질(open medium)에서 수행될 수 있다.

설명에 구속되지 않으며, 공여체 용매의 이용은 용매-HF 복합체의 형성을 가능하게 하므로, 불소 원자의 친핵성을 확대시키는 것을 가능하게 한다. 그러한 복합체의 이용은 따라서 부수적인 절단 반응을 피하면서 화학식(I)의 화합물의 부드러운 불화를 가능케 한다.

- [0026] 본 발명에 따른 공정은 85% 내지 100%의 불화 수율을 지닐 수 있게 하는데, 이는 종래 기술의 공정에 비해 뚜렷하게 증가된 것이다.
- [0027] 화학식 (I)의 M이 H일 때, 본 발명에 따른 공정은 불화 단계 이후에 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 사차 암모늄 양이온 염을 수득하기 위해 양이온 교환 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 공정은 하기 화학식 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_3\text{HF}_6\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}\text{SO}_2\text{F}$, $\text{LiNSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ 및 $\text{LiNSO}_2\text{C}_9\text{F}_{19}\text{SO}_2\text{F}$ 를 갖는 불화 화합물을 제조하는데 특히 유리하다.
- [0029] 본 발명은 하기 실시예에 의해 예시되나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 실시예 1:
- [0031] 800 mL의 오토클레이브에서, 28 g의 $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$ 를 50 mL의 아세토니트릴에 용해시킨 다음, 10 g의 HF를 첨가하였다. 이어서, 압력은 0.34 절대 바이고, 온도는 10°C로 유지되었다. 반응물이 밀폐된 매질에서 18시간 동안 교반되게 두었다. 과량의 HF를 펌핑에 의해 제거하였다. 그 후 반응 매질을 리튬 카르보네이트로 처리하였다. 용액을 여과한 다음, 증발시키고, 잔류물을 ^{19}F NMR에 의해 분석하였다. 분석은 85%의 전적인 불화 생성물 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$, 7.5%의 FSO_3Li 및 7.5%의 FSO_2NH_2 의 존재를 나타내었다. 후자의 2개는 출발 생성물의 분해 동안 형성된 화합물들이었다.
- [0032] 실시예 2:
- [0033] 800 mL의 오토클레이브에서, 31.7 g의 $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$ 를 50 mL의 아세토니트릴에 용해시킨 다음, 10 g의 HF를 첨가하였다. 이어서, 압력은 0.75 절대 바이고, 온도는 20°C로 유지되었다. 반응물이 밀폐된 매질에서 18시간 동안 교반되게 두었다. 과량의 HF를 펌핑에 의해 제거하였다. 그 후 반응 매질을 리튬 카르보네이트로 처리하였다. 용액을 여과한 다음, 증발시키고, 잔류물을 ^{19}F NMR에 의해 분석하였다. 분석은 100%의 전적인 불화 생성물 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 의 존재와 분해 생성물 FSO_3Li 및 FSO_2NH_2 의 부재를 나타내었다.
- [0034] 실시예 3:
- [0035] 800 mL의 오토클레이브에서, 61 g의 $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$ 를 50 mL의 1,4-디옥산에 용해시킨 다음, 20 g의 HF를 첨가하였다. 이어서, 압력은 2.3 절대 바이고, 온도는 25°C로 유지되었다. 반응물이 밀폐된 매질에서 18시간 동안 교반되게 두었다. 과량의 HF를 펌핑에 의해 제거하였다. 그 후 반응 매질을 리튬 카르보네이트로 처리하였다. 용액을 여과한 다음, 증발시키고, 잔류물을 ^{19}F NMR에 의해 분석하였다. 분석은 100%의 전적인 불화 생성물 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 의 존재와 분해 생성물 FSO_3Li 및 FSO_2NH_2 의 부재를 나타내었다.