

(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(43) 国際公開日
2015年5月21日(21.05.2015)

(10) 国際公開番号

WO 2015/072353 A1

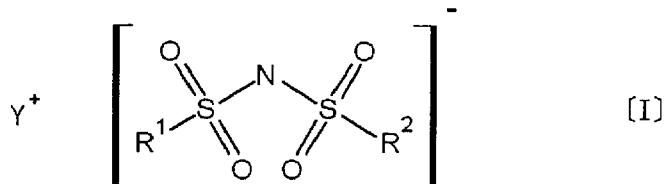
- (51) 国際特許分類:
C01B 21/086 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C07C 31/48 (2006.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079054
- (22) 国際出願日: 2014年10月31日(31.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2013-237991 2013年11月18日(18.11.2013) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 坪倉 史朗 (TSUBOKURA Shiro); 〒9338507 富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社 高岡工場内 Toyama (JP). 相浦 恒幸 (AIURA Yasuyuki); 〒9492392 新潟県上越市中郷区藤沢950 日本曹達株式会社 二本木工場内 Niigata (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GRANULES OR POWDER OF DISULFONYLAMIDE SALT, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ジスルホニルアミド塩の顆粒または粉末、およびその製造方法



(57) Abstract: Granules or a powder which comprise or comprises a compound represented by formula [I] and have or has a mode diameter of 80 μm or less, a median diameter of 45 μm or less and/or a (mode diameter)/(median diameter) ratio of 1.7 or less. The granules or the powder can be used suitably for an electrolyte or the like. In formula [I], R¹ and R² independently represent an alkyl fluoride group having 1 to 6 carbon atoms or a fluorine atom; and Y⁺ represents an alkali metal cation or an ammonium cation.

(57) 要約: 式 [I] で表される化合物からなる、モード径が 80 μm 以下、メディアン径が 45 μm 以下、および／または (モード径) / (メディアン径) の比が 1.7 以下である、顆粒または粉末は、電解質などに好適に使用される。式 [I] 中、R¹ および R² はそれぞれ独立して 1 ~ 6 個の炭素原子を有するフッ化アルキル基またはフッ素原子を示し、Y⁺ はアルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを示す。

明細書

発明の名称：

ジスルホニルアミド塩の顆粒または粉末、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジスルホニルアミド塩の顆粒または粉末、およびその製造方法に関する。より詳細に、本発明は、電解質などに好適なジスルホニルアミドアルカリ金属塩やジスルホニルアミドアンモニウム塩などのジスルホニルアミド塩の顆粒または粉末、およびその製造方法に関する。

本願は、2013年11月18日に日本に出願された特願2013-237991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)アミドアルカリ金属塩($M^+ [(FSO_2)_2 N]^-$)などのジスルホニルアミド塩は、イオン性伝導材料として、または二次電池などに用いられる電解質や添加剤として有用である(特許文献1、特許文献2)。この化合物を電解質として使用する場合、化合物中に含まれる水、灰分、 SO_4^{2-} 、残留溶媒などの不純物が少ないほど好ましいことが報告されている(非特許文献1、特許文献3)。

[0003] ビス(フルオロスルホニル)アミド塩を製造する方法としては、様々な方法が知られている。例えば、非特許文献2では、スルファミン酸と塩化チオニルとクロロスルホン酸を反応させて得られる化合物を、フッ化カリウムと反応させることにより、ビス(フルオロスルホニル)アミドカリウム塩を製造している。非特許文献2では、前記反応後の反応液を分液操作等して得られる濃縮液に、塩化メチレンを滴下し、析出した結晶を濾別することでビス(フルオロスルホニル)アミドカリウム塩を得ている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-210331号公報

特許文献2：特表2001-527505号公報

特許文献3：WO 2011/149095

非特許文献

[0005] 非特許文献1：松田義晴ほか、リチウム二次電池の負極充放電特性に及ぼす電解液中のイミド塩純度の影響、電気化学会第68回大会講演要旨集、2001年3月25日、第232頁

非特許文献2：Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 55-59

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 電池特性を劣化させる溶媒などの不純物の含有量が低いジスルホニルアミド塩を提供することが要求されている。

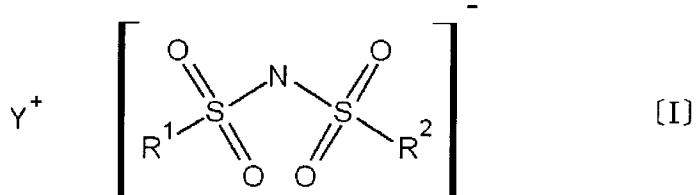
本発明の目的は、このような要求に応え得る、電解質などに好適なジスルホニルアミド塩の顆粒または粉末、およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の態様を包含する。

[1] 式 [I] で表される化合物からなる、モード径が $80 \mu\text{m}$ 以下である、顆粒または粉末。

[0008] [化1]



[0009] 式 [I] 中、R¹およびR²はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基またはフッ素原子を示し、Y⁺はアルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを示す。

[2] モード径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である〔1〕に記載の顆粒または粉末。

[3] 式〔I〕で表される化合物からなる、メディアン径が $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、顆粒または粉末。

[4] メディアン径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下である〔3〕に記載の顆粒または粉末。

[5] 式〔I〕で表される化合物からなる、(モード径)／(メディアン径)の比が 1.7 以下である、顆粒または粉末。

[6] 残留溶媒が 1500 ppm 以下である〔1〕～〔5〕のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末。

[7] 残留溶媒が 800 ppm 以下である〔1〕～〔5〕のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末。

[8] R^1 および R^2 がフッ素原子である〔1〕～〔7〕のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末。

[9] 前記〔1〕～〔8〕のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末を溶解してなる電解液。

[10] 式〔I〕で表される化合物を含むエステル系溶媒溶液を、ハロゲン化炭化水素系溶媒に添加することによる晶析工程を含む、〔1〕～〔8〕のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末の製造方法。

[11] 前記のエステル系溶媒溶液は、式〔I〕で表される化合物の濃度が 20 質量\% 以上 90 質量\% 以下である、〔10〕に記載の顆粒または粉末の製造方法。

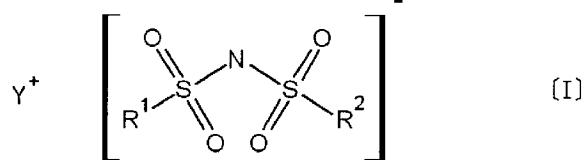
発明の効果

[0010] 本発明に係る顆粒または粉末は、溶媒に素早く均一に溶解させることができ、二次電池、太陽電池などに用いられる電解液の製造の高効率化に資する。また、本発明に係る顆粒または粉末は、溶媒、金属イオンなどの不純物の含有量が低いので、電池特性を劣化させ難い。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明に係る顆粒または粉末は、式 [I] で表される化合物からなるものである。

[0012] [化2]



[0013] 式 [I] 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基またはフッ素原子を示し、 Y^+ はアルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを示す。

[0014] R^1 および R^2 における1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基などが挙げられる。フッ化アルキル基はアルキル基のすべての水素原子がフッ素原子で置換されているものが好ましい。これらのうち R^1 および R^2 はともにフッ素原子であることが好ましい。

[0015] Y^+ におけるアルカリ金属カチオンとしては、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオンなどが挙げられる。

[0016] 式 [I] で表わされる化合物は公知の方法によって製造することができる。式 [I] で表わされる化合物の製造方法としては、例えば、スルファミン酸と塩化チオニルとクロロスルホン酸を反応させて得られる化合物を、フッ化カリウムと反応させることを含む方法、有機溶媒中で、ビス（フルオロスルホニル）アミンアンモニウム塩を、カチオン交換反応させて、ビス（フルオロスルホニル）アミンリチウム塩に転化させることを含む方法、ビス（クロロスルホニル）アミンアンモニウム塩とフッ化水素とを反応させることを含む方法などが挙げられる。

[0017] 本発明の一実施形態に係る顆粒または粉末は、モード径が、好ましくは80 μm 以下、より好ましくは5 μm 以上80 μm 以下である。モード径は、個数基準粒度分布における最頻度粒子径である。本発明におけるモード径は

、レーザー回折法によって測定される値である。具体的には、測定対象の顆粒または粉末をジクロロメタンに分散させ、その分散液をレーザー回折式粒度分布測定装置〔島津製作所社製、SALD-2200〕にセットして測定する。該モード径が大きくなりすぎると、電池特性を劣化させる恐れのある溶媒などの不純物の量が多くなる傾向がある。

- [0018] 本発明の一実施形態に係る顆粒または粉末は、メディアン径が、好ましくは $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。メディアン径は、個数基準累積粒度分布における50%粒子径である。本発明におけるメディアン径は、レーザー回折法によって測定される値である。具体的には、測定対象の顆粒または粉末をジクロロメタンに分散させ、その分散液をレーザー回折式粒度分布測定装置〔島津製作所社製、SALD-2200〕にセットして測定する。該メディアン径が大きくなりすぎると、電池特性を劣化させる恐れのある溶媒などの不純物の量が多くなる傾向がある。
- [0019] 本発明の一実施形態に係る顆粒または粉末は、(モード径) / (メディアン径) の比が、好ましくは1.7以下、より好ましくは1.5以下である。(モード径) / (メディアン径) の比が1に近いほど粒度分布が狭いことを意味する。また、(モード径) / (メディアン径) が小さいほど微細な顆粒または粉末が多いことを意味する。モード径およびメディアン径は前述した方法で決定することができる。(モード径) / (メディアン径) の比が大きくなると、大粒径領域の顆粒または粉末に溶媒などの不純物が除去しきれずになり易くなる。
- [0020] 本発明の好ましい実施形態に係る顆粒または粉末は、残留溶媒の量が好ましくは 1500 ppm 以下、より好ましくは 800 ppm 以下である。ここで残留溶媒の量は、エステル系溶媒およびハロゲン化炭化水素系溶媒の合計量である。残留溶媒の量が多すぎると電池特性を劣化させる恐れが高くなる。残留溶媒の量は、測定対象の顆粒または粉末 50 mg を水 5 mL 及びメタノール $1\text{ }\mu\text{L}$ に添加して密閉して測定用の溶液を得、この液を、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析システムを用いて下記の条件にて分析する

ことによって決定できる。

[0021] <分析条件>

装置： 島津製作所社製 GCMS-QP2010 plus、GC-20

10、パーキンエルマ社製 Turbo Matrix^x40

カラム： HP-5 (長さ：30m、カラム内径：0.53mm、膜厚：0.25μm) (アジレント社製)

カラム温度条件： 50°C (0分保持)、5°C/分で100°Cまで昇温 (0分保持)

ヘッドスペース条件： バイアル温度70°C (20分保持)、ニードル温度100°C、ransfer Line温度150°C

キャリアガス： ヘリウム、80kPa

インターフェース温度： 230°C

イオン源： EI

イオン源温度： 200°C

測定モード： SIM (ターゲットイオンm/z 72、確認イオンm/z 71)

[0022] 本発明に係る顆粒または粉末は、その調製方法によって、特に限定されない。調製方法としては、例えば、析出または晶析を含む方法、噴霧乾燥を含む方法、凍結乾燥を含む方法、粉碎、造粒および／または分級を含む方法などが挙げられる。これらのうち、本発明では析出または晶析を含む方法で顆粒または粉末を調製するのが好ましい。析出または晶析を含む方法には、蒸発晶析法、冷却晶析法、貧溶媒晶析法などがあるが、貧溶媒晶析法が好ましい。

[0023] 貧溶媒晶析法は、溶液に貧溶媒を添加することによって行う方法と、貧溶媒に溶液を添加することによって行う方法があるが、本発明においては後者の方法が好ましい。前者の方法は貧溶媒を添加する条件（添加速度、添加位置など）が晶析の状態に影響し、例えば、粒径の大きい顆粒または粉末の割合が多くなることがある。

- [0024] 本発明に係る顆粒または粉末の製造に好適な方法は、式 [I] で表される化合物を含むエステル系溶媒溶液を、ハロゲン化炭化水素系溶媒に添加することによる晶析工程を含むものである。
- [0025] エステル系溶媒は式 [I] で表される化合物の溶解度が高いものであれば特に限定されない。本発明に用いることができるエステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸セロソルブ、酢酸アミル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソプロピル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどが挙げられ、酢酸ブチルが好ましく使用される。
- [0026] 式 [I] で表される化合物を含むエステル系溶媒溶液は、エステル系溶媒に式 [I] で表される化合物を添加溶解させることによって得ることができる。また、エステル系溶媒中にて式 [I] で表される化合物を前述したような反応で合成することによっても得ることができる。前記エステル系溶媒溶液は、式 [I] で表される化合物の濃度が、好ましくは 20 質量%以上 90 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以上 75 質量%以下、より更に好ましくは 30 質量%以上 50 質量%以下である。濃度が低すぎると生産性が低下し、濃度が高すぎると溶液の粘度が高くなつて扱いが不便となる傾向にある。
- [0027] ハロゲン化炭化水素系溶媒は、式 [I] で表される化合物の溶解度が小さいもの、すなわち貧溶媒であれば特に限定されない。本発明に用いることができるハロゲン化炭化水素系溶媒としては、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、3, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、ブロモプロパン、クロロホルムなどが挙げられ、ジクロロメタンが好ましく使用される。ハロゲン化炭化水素系溶媒の使用量（体積）は、特に制限されないが、前記エステル系溶媒溶液の体積よりも多いことが好ましい。
- [0028] ハロゲン化炭化水素系溶媒の添加の条件は、特に制限されない。晶析時の温度も特に制限されない。例えば、室温付近にて、好ましくは 0～50℃にて、晶析を行うことができる。

[0029] 次に、晶析によって得られた顆粒または粉末を母液から分離する。分離方法として、化学工学における通常の固液分離操作を採用することができる。例えば、沈降法、遠心分離法などが挙げられる。なお、分離された母液は、エステル系溶媒とハロゲン化炭化水素系溶媒とに液液分離して、式 [I] で表される化合物の合成工程、式 [I] で表される化合物の晶析工程などにおいて再使用することができる。液液分離は蒸留法などの公知の方法で行うことができる。

[0030] 母液から分離された顆粒または粉末は、公知の方法によって乾燥させる。乾燥は、真空乾燥法、熱風乾燥法、赤外線乾燥法、マイクロ波乾燥法などの方法で行うことができる。これらのうち、真空乾燥法が好ましく、不活性ガスを循環させての真空乾燥法がより好ましい。乾燥温度は、好ましくは20～70℃、より好ましくは30～65℃である。乾燥温度が高すぎると式 [I] で表される化合物の分解反応が起きることがある。乾燥温度が低すぎると残留溶媒の量が多くなることがある。

[0031] このようにして得られる本発明の顆粒または粉末は、二次電池などにおいて用いられる電解質に好適である。

[0032] 本発明の実施形態に係る電解液は、本発明の顆粒または粉末を溶解してなるものである。電解液に用いられる溶媒は、用途に応じて適切なものを選択することができる。溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ビニレンカーボネート；イミダゾリウム塩イオン液体、ピロリジニウム塩イオン液体、ピペリジニウム塩イオン液体、ピリジニウム塩イオン液体、脂肪族系イオン液体、ホスホニウム塩イオン液体、スルホニウム塩イオン液体、アンモニウム塩イオン液体、よう素系イオン液体などの非水系溶媒が挙げられる。リチウムイオン電池に用いられる電解液には、本発明の顆粒または粉末以外の、リチウム塩が含まれていてもよい。リチウム塩としては、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、CH₃SO₃Li、CF₃

SO₃Liなどが挙げられる。

実施例

[0033] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更を加えて実施することが勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0034] 合成例 1

(ジ(クロロスルホニル)アミドの合成)

攪拌器、温度計および還流管を取り付けた反応容器に、クロロスルホン酸 123.9 質量部、およびクロロスルホニルイソシアネート 98.1 質量部を仕込んだ。この混合液を攪拌しながら、2.5 時間かけて 130°C まで昇温し、次いで 130°C で 9 時間反応させた。その後、減圧蒸留を行って 98.5°C~101°C / 4.2 torr の留分を分取した。ジ(クロロスルホニル)アミドが無色透明な液状物として 77.9 質量部を得られた。

[0035] 合成例 2

(ジ(フルオロスルホニル)アミドアンモニウム塩の合成)

フッ素樹脂製反応容器に、合成例 1 で得られたジ(クロロスルホニル)アミド 1.07 質量部を仕込んだ。これにアセトニトリル 7.9 質量部およびフッ化アンモニウム 0.89 質量部を添加し、80~84°C で 4 時間還流して反応させた。その後、室温に冷却し、不溶物を濾し取り、アセトニトリル 7.9 質量部で洗浄した。次いで、溶媒を減圧下で留去して、ジ(フルオロスルホニル)アミドアンモニウム塩 0.95 質量部を得た。

[0036] 実施例 1

反応容器に、ジ(フルオロスルホニル)アミドアンモニウム塩 33.4 質量部、酢酸ブチル 69.5 質量部、および水酸化カリウム 102.5 質量部の 20% 水溶液を仕込み、100 torr の減圧下、40°C で 1 時間攪拌した。反応液を 25°C に冷却した。その後、分液し、水相を酢酸ブチル 81.1 質量部で 2 回抽出した。各抽出操作において得られた有機相を混ぜ合わせ

、水4.6質量部で2回洗浄した。得られた有機相を減圧下で溶媒留去して39.1質量%のジ(フルオロスルホニル)アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液91.2質量部を得た。収率は97%であった。

[0037] ジクロロメタン244.1質量部に、39.1質量%のジ(フルオロスルホニル)アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液91.2質量部を16～24℃で52分間かけて滴下した。1時間かけて10℃まで冷却した。その後、7～10℃で42分間攪拌した。得られたスラリー液を濾過し、ジクロロメタン74.0質量部で洗浄した。得られた固体物を、6 torrの真空下、60℃で13.4時間乾燥させて顆粒35.1質量部を得た。収率はジ(フルオロスルホニル)アミドカリウム塩仕込み量に対し98%であった。顆粒は、メディアン径が34.563μm、モード径が26.121μm、残留溶媒の量が370ppm(ジクロロメタン210ppm、酢酸ブチル160ppm)であった。

[0038] 実施例2

実施例1と同じ方法で38.0質量%のジ(フルオロスルホニル)アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液71.7質量部を得た。

ジクロロメタン167.6質量部に、38.0質量%のジ(フルオロスルホニル)アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液71.7質量部を19～20℃で30分間かけて滴下した。1時間かけて10℃まで冷却した。その後、10℃で30分間攪拌した。得られたスラリー液を濾過し、ジクロロメタン50.3質量部で洗浄した。得られた固体物を、2 torrの真空下、40℃で1時間乾燥させ、次いで0.5 torrの真空下、60℃で2時間乾燥させて顆粒25.8質量部を得た。収率はジ(フルオロスルホニル)アミドカリウム塩仕込み量に対し98%であった。顆粒は、メディアン径が35.313μm、モード径が39.619μm、残留溶媒の量が640ppm(ジクロロメタン550ppm、酢酸ブチル90ppm)であった。

[0039] 実施例3

実施例1と同じ方法で36.5質量%のジ(フルオロスルホニル)アミド

カリウム塩／酢酸ブチル溶液 73. 2 質量部を得た。

ジクロロメタン 162. 4 質量部に、36. 5 質量%のジ（フルオロスルホニル）アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液 73. 2 質量部を 24~32°C で 29 分間かけて滴下した。2. 1 時間かけて 12°C まで冷却した。得られたスラリー液を濾過し、ジクロロメタン 48. 8 質量部で洗浄した。得られた固形物を 8~10 torr の真空下、60°C で 18. 1 時間乾燥させて顆粒 25. 3 質量部を得た。収率はジ（フルオロスルホニル）アミドカリウム塩仕込み量に対し 95% であった。顆粒は、メディアン径が 39. 658 μm、モード径が 39. 619 μm、残留溶媒の量が 790 ppm（ジクロロメタン 430 ppm、酢酸ブチル 360 ppm）であった。

[0040] 実施例 4

実施例 1 と同じ方法で 37. 3 質量% のジ（フルオロスルホニル）アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液 82. 0 質量部を得た。

ジクロロメタン 188. 1 質量部に、37. 3 質量% のジ（フルオロスルホニル）アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液 82. 0 質量部を 17~19°C で 30 分間かけて滴下した。32 分間かけて 10°C まで冷却した。その後、5~10°C で 1. 2 時間攪拌した。得られたスラリー液を濾過し、ジクロロメタン 56. 1 質量部で洗浄した。得られた固形物を 11 torr の真空下、60°C で 18. 1 時間乾燥させて顆粒 15. 5 質量部を得た。収率はジ（フルオロスルホニル）アミドカリウム塩仕込み量に対し 98% であった。顆粒は、メディアン径が 34. 420 μm、モード径が 39. 619 μm、残留溶媒の量が 1160 ppm（ジクロロメタン 800 ppm、酢酸ブチル 360 ppm）であった。

[0041] 比較例 1

実施例 1 と同じ方法で 38. 8 質量% のジ（フルオロスルホニル）アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液 81. 5 質量部を得た。

38. 8 質量% のジ（フルオロスルホニル）アミドカリウム塩／酢酸ブチル溶液 81. 5 質量部に、ジクロロメタン 194. 2 質量部を 4~5°C で 3

9分間かけて滴下した。滴下終了後、4～5°Cで1.4時間攪拌した。得られたスラリー液を濾過し、ジクロロメタン57.9質量部で洗浄した。得られた固形物を5torrの真空下、60°Cで12.3時間乾燥させ、4torrの真空下、60°Cで20.5時間乾燥させ、次いで、6torrの真空下、60°Cで18.9時間乾燥させて顆粒30.9質量部を得た。収率はジ(フルオロスルホニル)イミドカリウム塩仕込み量に対し98%であった。顆粒は、メディアン径が51.796μm、モード径が91.146μm、残留溶媒の量が5100ppm(ジクロロメタン2300ppm、酢酸ブチル2800ppm)であった。メディアン径が45μmよりも大きく、モード径が80μmよりも大きく、且つモード径/メディアン径の比が1.7よりも大きい顆粒は長時間の乾燥を行っても残留溶媒の量が減らなかった。

[0042] 以上の結果は、本発明に従って、メディアン径を45μm以下に、モード径を80μm以下におよび／またはモード径/メディアン径の比を1.7以下に調整した顆粒または粉末は、残留溶媒の量が少ないので、二次電池、太陽電池などに用いられる電解液用の電解質として有用であることを証している。

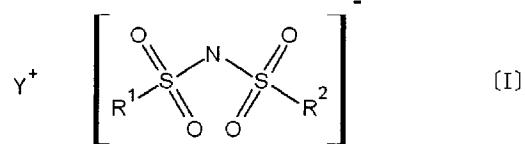
産業上の利用可能性

[0043] 本発明に係る顆粒または粉末は、溶媒に素早く均一に溶解させることができ、二次電池、太陽電池などに用いられる電解液の製造の高効率化に資する。また、本発明に係る顆粒または粉末は、溶媒、金属イオンなどの不純物の含有量が低いので、電池特性を劣化させ難い。

請求の範囲

[請求項1] 式 [I] で表される化合物からなる、モード径が $80 \mu\text{m}$ 以下である、顆粒または粉末。

[化1]

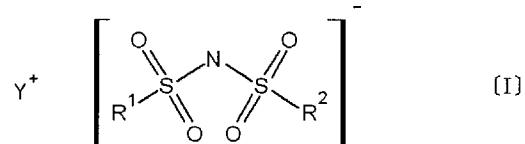


式 [I] 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して 1 ~ 6 個の炭素原子を有するフッ化アルキル基またはフッ素原子を示し、 Y^+ はアルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを示す。

[請求項2] モード径が $5 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の顆粒または粉末。

[請求項3] 式 [I] で表される化合物からなる、メディアン径が $45 \mu\text{m}$ 以下である、顆粒または粉末。

[化2]

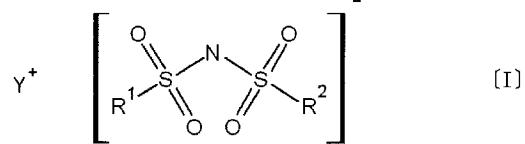


式 [I] 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して 1 ~ 6 個の炭素原子を有するフッ化アルキル基またはフッ素原子を示し、 Y^+ はアルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを示す。

[請求項4] メディアン径が $5 \mu\text{m}$ 以上 $45 \mu\text{m}$ 以下である請求項 3 に記載の顆粒または粉末。

[請求項5] 式 [I] で表される化合物からなる、(モード径) / (メディアン径) の比が 1.7 以下である、顆粒または粉末。

[化3]



式 [I] 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して 1 ~ 6 個の炭素原子を有するフッ化アルキル基またはフッ素原子を示し、 Y^+ はアルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを示す。

[請求項6]

残留溶媒が 1500 ppm 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末。

[請求項7]

残留溶媒が 800 ppm 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末。

[請求項8]

R^1 および R^2 がフッ素原子である請求項 1 ~ 7 のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末。

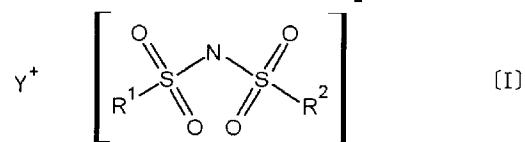
[請求項9]

請求項 1 ~ 8 のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末を溶解してなる電解液。

[請求項10]

式 [I] で表される化合物を含むエステル系溶媒溶液を、ハロゲン化炭化水素系溶媒に添加することによる晶析工程を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかひとつに記載の顆粒または粉末の製造方法。

[化4]



式 [I] 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して 1 ~ 6 個の炭素原子を有するフッ化アルキル基またはフッ素原子を示し、 Y^+ はアルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを示す。

[請求項11]

前記のエステル系溶媒溶液は、式 [I] で表される化合物の濃度が 20 質量% 以上 90 質量% 以下である、請求項 10 に記載の顆粒また

は粉末の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B21/086(2006.01)i, C07C311/48(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i,
H01M10/0568(2010.01)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)
C01B21/086, C07C311/48, H01B13/00, H01M10/0568

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	1996–2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971–2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994–2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Caplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-182410 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 19 July 2007 (19.07.2007), claims; paragraphs [0044] to [0048], examples 1 to 5 (Family: none)	1–9 10, 11
X A	JP 2013-89365 A (Elexcel Corp. Ltd.), 13 May 2013 (13.05.2013), claims; paragraphs [0050] to [0052] (Family: none)	1–9 10, 11

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 January 2015 (27.01.15)

Date of mailing of the international search report
03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-87019 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 13 May 2013 (13.05.2013), claims; paragraphs [0002], [0031] to [0042] & CN 103889893 A & KR 10-2014-0078616 A & US 2014/0241973 A1 & WO 2013/058069 A1	1-9 10, 11
X A	WO 2012/118063 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 07 September 2012 (07.09.2012), claims; paragraph [0002]; paragraphs [0056] to [0058], examples 1 to 3 & CA 2826375 A1 & CN 103384641 A & EP 2662332 A1 & KR 10-2013-0116939 A & SG 192235 A1 & TW 201240912 A & US 2013/0323155 A1	1-9 10, 11
X A	WO 2011/149095 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims; paragraphs [0002], [0113] to [0137] & CN 102917979 A & EP 2578533 A1 & JP 5074636 B2 & JP 2013-18702 A & KR 10-2013-0028950 A & TW 201226413 A & US 2013/0068991 A1	1-9 10, 11
X A	US 5874616 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 23 February 1999 (23.02.1999), claims; column 1, lines 15 to 35; columns 8 to 14, examples 1 to 12 & AU 1130197 A & CA 2169034 A1 & CA 2238619 A1 & DE 69609542 T2 & DE 69612573 T2 & EP 731518 A1 & ES 2149393 T3 & ES 2155632 T3 & JP 8-268998 A & US 5514493 A & WO 1997/023448 A1	1-9 10, 11
X A	JP 2004-269491 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), claims 9 to 10; paragraph [0002]; paragraph [0036], example 4 (Family: none)	1-9 10, 11
P,X P,A	JP 2014-201453 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), claims; paragraphs [0052], [0080] to [0114] (Family: none)	1-9 10, 11
P,X P,A	JP 2014-162680 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims; paragraph [0002]; paragraphs [0062] to [0065], example 1 (Family: none)	1-9 10, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	WO 2013/172190 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), claims; paragraph [0001]; paragraphs [0069] to [0072], example 1 & JP 2013-241353 A	1-9 10, 11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B21/086(2006.01)i, C07C311/48(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M10/0568(2010.01)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（IPC））

Int.Cl. C01B21/086, C07C311/48, H01B13/00, H01M10/0568

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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）

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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
X	JP 2007-182410 A (第一工業製薬株式会社) 2007.07.19,	1-9
---	特許請求の範囲, 【0044】～【0048】実施例 1-5	---
A	(ファミリーなし)	10, 11
X	JP 2013-89365 A (エレクセル株式会社) 2013.05.13,	1-9
---	特許請求の範囲, 【0050】～【0052】	---
A	(ファミリーなし)	10, 11

 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」国際出願目前で、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 27.01.2015	国際調査報告の発送日 03.02.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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） 小久保 敦規 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 4H 4512

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
X	JP 2013-87019 A (住友電気工業株式会社) 2013.05.13,	1-9
---	特許請求の範囲, 【0002】 , 【0031】 ~ 【0042】	---
A	& CN 103889893 A & KR 10-2014-0078616 A & US 2014/0241973 A1 & WO 2013/058069 A1	10, 11
X	WO 2012/118063 A1 (日本曹達株式会社) 2012.09.07,	1-9
---	請求の範囲, [0002], [0056]~[0058] 実施例 1-3	---
A	& CA 2826375 A1 & CN 103384641 A & EP 2662332 A1 & KR 10-2013-0116939 A & SG 192235 A1 & TW 201240912 A & US 2013/0323155 A1	10, 11
X	WO 2011/149095 A1 (株式会社日本触媒) 2011.12.01,	1-9
---	請求の範囲, [0002], [0113]~[0137]	---
A	& CN 102917979 A & EP 2578533 A1 & JP 5074636 B2 & JP 2013-18702 A & KR 10-2013-0028950 A & TW 201226413 A & US 2013/0068991 A1	10, 11
X	US 5874616 A (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 1999.02.23, claims, 第1欄 第15~35行, 第8~14欄 EXAMPLE 1-12	1-9
---		---
A	& AU 1130197 A & CA 2169034 A1 & CA 2238619 A1 & DE 69609542 T2 & DE 69612573 T2 & EP 904265 A1 & EP 731518 A1 & ES 2149393 T3 & ES 2155632 T3 & JP 8-268998 A & US 5514493 A & WO 1997/023448 A1	10, 11
X	JP 2004-269491 A (関東電化工業株式会社) 2004.09.30,	1-9
---	請求項 9-10, 【0002】 , 【0036】 実施例 4	---
A	(ファミリーなし)	10, 11
P, X	JP 2014-201453 A (株式会社日本触媒) 2014.10.27,	1-9
---	特許請求の範囲, 【0052】 , 【0080】 ~ 【0114】	---
P, A	(ファミリーなし)	10, 11
P, X	JP 2014-162680 A (株式会社日本触媒) 2014.09.08,	1-9
---	特許請求の範囲, 【0002】 , 【0062】 ~ 【0065】 実施例 1	---
P, A	(ファミリーなし)	10, 11

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
P, X	WO 2013/172190 A1 (セントラル硝子株式会社) 2013.11.21,	1-9
---	請求の範囲, [0001], [0069]～[0072] 実施例 1	---
P, A	& JP 2013-241353 A	10, 11