

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

南韓 KR、2004/11/16、10-2004-0093604

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備非對稱直鏈碳酸酯之方法，特別是關於一種作為鋰二次電池電解液之非對稱直鏈碳酸酯之製備方法。

【先前技術】

所謂的二次鋰離子電池，係指可充電與放電之鋰離子電池。對於市面上已經商業化的二次鋰離子電池而言，電解液材料常見的為非對稱直鏈碳酸酯類，例如乙基甲基碳酸酯（ethyl methyl carbonate, EMC）。以非對稱直鏈碳酸酯作為電解液具有提高電池能量密度（energy density）、放電電容量（discharge capacity）、電池生命週期（life cycle）以及較高之操作安全性等優點，因此，非對稱直鏈碳酸酯是目前鋰二次電池電解液之主要材料。

習知製備非對稱直鏈碳酸酯之方法為在鹼性催化劑之存在下，將乙醇（alcohol）與烷基氯甲酸（alkyl chloroformate）進行酯化反應。然而，上述方法之缺點為反應活性非常高，且需要高毒性之起始物質，例如光氣（phosgene, carbon oxychloride）或是雙酚 A（bisphenol A）。為了彌補上述製備方法之缺點，相關研究者一直在對非對稱直鏈碳酸酯之製備方法進行改良，以下茲列述二相關代表性專利。

1) 日本公開特許案 H6-166660 中揭示：在鹼性催化劑（例如金屬碳酸鹽類）之存在下將對稱直鏈碳酸酯與烷基醇進行酯交換（transesterification）反應。然而，此方法之缺點在於催化劑之活性以及反應之產率都相當的低；而且反應後分離及純化產物的步驟繁複，舉例來說，反應後產生之乙基甲基碳酸酯就包含了三種對稱直鏈碳酸酯化合物以及兩種乙醇化合物。

2) 美國第 5962720 號專利中揭露：將兩種對稱直鏈碳酸酯在鹼性催化劑之存在下進行酯交換反應，此方法所使用之鹼性催化劑為 A 族元素第一族及第二族之金屬烷氧鹽類(metal alkoxide salt)或是 A 族元素第一族及第二族之金屬醯胺鹽類 (metal amide salt)，為親核性 (nucleophilic) 或還原性 (reductive) 之催化劑。此製備方法之優點為反應產率很高，而且在酯交換反應中不需要乙醇。然而，其缺點為必須將鹼性催化劑在反應後以礬土管柱層析 (Alumina) 或是矽凝膠管柱層析 (Silical Gel) 進行分離；並且要避免任何反應物中微量的水或是乙醇，反應物中微量的水或是乙醇皆足以造成催化劑活性之降低。

3) 日本公開特許案 2000-344715 及 2000-344718 中揭示：在水或是乙醇的存在下，以 B 族元素第三族之稀土金屬 (rare earth metals) 氧化物製備非對稱直鏈碳酸酯。然而，此類製備方法需要 5-10atm 之高壓環境還有長至 200 個小時之製備時間間距。

【發明內容】

本發明之目的係在於提供一種非對稱直鏈碳酸酯之製備方法。

本發明之另一目的在於提供一種非對稱直鏈碳酸酯之製備方法，該方法具有高催化劑活性、高非對稱直鏈碳酸酯產率以及低製備時間等優點。

本發明之另一目的係在於提供一種非對稱直鏈碳酸酯之製備方法，該方法不會因為水或乙醇的存在而影響其催化劑活性，並可得到高純度之非對稱直鏈碳酸酯。

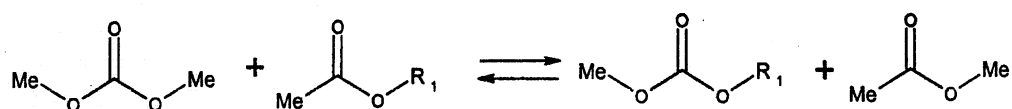
為了達成上述目的，本發明本發明所揭露之製備方法包括下列步驟，首先在一鹼性催化劑之存在下將一直鏈酯類化合物與一對稱直鏈碳酸酯進行酯交換反應，接著將上述非對稱直鏈碳酸酯自上述酯交換反應中分離出來。其中，在較佳

實施例中，上述之酯類化合物包含了乙酸酯類化合物，且鹼性催化劑係選自由甲醇鋰 (lithium methoxide)、乙醇鋰 (lithium ethoxide)、甲醇鈉 (sodium methoxide)、胺基鋰 (lithium amide)、及氫化鈣 (calcium hydride) 以其混和物所組成的族群。

【實施方式】

本發明係利用如反應 1 之酯交換反應，在鹼性催化劑之存在下，進行非對稱直鏈碳酸酯類之製備。

反應 1：



在反應 1 中，R1 係可為直鏈烷基 (linear alkyl group)、支鏈烷基 (branched alkyl group) 或環狀烷基 (cyclic alkyl group)。在較佳實施例中，R1 係為 C2-C10 直鏈烷基、C3-C10 支鏈烷基或是 C5-C10 環狀烷基。較佳的 R1 在本發明中為包含有二到四個直鏈烷基之乙酸乙酯 (ethyl acetate)、乙酸丙酯 (propyl acetate)、乙酸異丙酯 (isopropyl acetate)、乙酸正丁酯 (n-butyl acetate)、及乙酸異丁酯 (t-butyl acetate) 或上述化合物之混和物等。其中上述 C2-C10 中的數字是指烷基中碳的數量為 2-10。

上述之酯交換反應 1 中，二甲基碳酸酯與乙酸酯類化合物之莫耳比例介於 1:10 至 10:1 間，在較佳實施例中，二甲基碳酸酯與乙酸酯類化合物之莫耳比例介於 1:1 至 1:2 間，在得到最佳反應產率之前提下，二甲基碳酸酯與乙酸酯類化合物之莫耳比例係介於 1:1 至 1:1.5 間。若反應 1 中之二甲基碳酸酯與乙酸酯類化合物之莫耳比例超過了上述之比例範圍，將會造成反應產物 (也就是非對稱

直鏈碳酸酯)之產率下降。

酯交換反應 1 中所需要之鹼性催化劑包含親核性或是還原性金屬鹽。在較佳實施例中，A 族元素第一族及第二族之金屬烷氧鹽類(metal alkoxide salt)、A 族元素第一族及第二族之金屬醯胺鹽類 (metal amide salt) 及氫化金屬，特別是 A 族元素第一族及第二族之氫化金屬或上述物質之混合物為鹼性催化劑之組成，例如甲醇鋰 (lithium methoxide, LiOCH_3)、乙醇鋰 (lithium ethoxide, LiOC_2H_5)、甲醇鈉 (sodium methoxide, NaOCH_3)、胺基鋰 (lithium amide, LiNH_2)、及氫化鈣 (calcium hydride, CaH_2) 及其混和物所組成的族群等。鹼性催化劑總量在本發明中相對於 (對稱線性碳酸酯 + 直鏈酯類化合物) 總量之重量百分比介於 0.01% 至 10%，在較佳實施例中，上述重量百分比介於 0.1% 至 5%。若鹼性催化劑在反應 1 中之總量少於對稱線性碳酸酯 + 直鏈酯類化合物總量之 0.01 重量百分比，則反應 1 之反應速率會下降，反之，若鹼性催化劑在反應 1 中之總量超過對稱線性碳酸酯 + 直鏈酯類化合物總量之 10 重量百分比，對整體反應速率沒有提高，無經濟上之價值。

上述之酯交換反應 1 過程所產生之副產物-乙酸甲酯 (methyl acetate) 係以蒸餾方式移除。在較佳實施例中，係在酯交換過程中以分餾的方式逐步移除乙酸甲酯。在反應 1 之反應過程中所產生的反應產物包含了三種直鏈碳酸酯類化合物以及兩種乙酸酯類化合物，而反應過程中所產生的蒸汽含有大量由乙酸酯類化合物轉變而來之乙酸甲酯 (即反應 1 之副產物)，藉由冷凝分餾裝置上方塔板上之蒸汽而達到移除之目的。上述之分餾操作與反應 1 之酯交換反應係可同時在一習知之批次反應器中進行，此處所使用之批次反應器係配備一理論板數最少為 30 板的分餾裝置；在較佳實施例中，係希望使用配備理論板數超過 50 之分餾裝置的批次反應器。在反應過程中，分餾裝置上方

塔板之溫度維持在 58°C 以上，其中 58°C 為乙酸甲酯之沸點。當部分的蒸汽在上方塔板冷凝成液體經過回流之步驟後，所分餾出之冷凝液體係為高純度的乙酸甲酯，可進一步的回收再利用。乙酸甲酯之沸點（58°C）低於二甲基碳酸酯之沸點（90°C）30°C 以上，且乙酸甲酯會與水及乙醇形成共沸物（azeotrope），因此，水與乙醇會隨著乙酸甲酯輕易的自反應產物中移除。

本發明所揭露之酯交換反應較佳之反應溫度介於 50°C 至 250°C 間。當反應溫度低於 50°C 時，整體反應產率會因反應速率的降低而下降；當反應溫度超過 250°C 時，高溫會造成反應物的分解，而形成相當多的副產物。本發明所揭露之酯交換反應所需要之反應環境壓力並無限制，在較佳實施例中，皆是以大氣壓力（atmospheric pressure）作為反應進行時之環境壓力。至於本發明所揭露之酯交換反應所需要之反應時間同樣地亦沒有限制，在較佳實施例中，0.1 小時至 10 小時皆可為酯交換反應所需要之反應時間，其中，更以 0.5 小時至 4 小時為最佳之反應時間。本發明所揭露之酯交換反應可持續反應至產物組成都沒有變化才停止，而反應過程中反應產物之組成變化可藉由定期地在反應過程中進行產物採樣以及使用氣相層析對採樣產物進行分析而得。

在酯交換反應完成之後，接下來要將非對稱直鏈碳酸酯自反應產物中分離出來，在酯交換反應完成後，代表幾乎所有的乙酸甲酯已經移除，在較佳實施例中，代表反應產物僅包含三種直鏈碳酸酯。分離上述三種非對稱直鏈碳酸酯的方式為在大氣壓或是減壓環境中對反應產物使用習知蒸餾裝置進行蒸餾操作，反應產物會因其沸點不同而逐步被蒸餾分離出來。例如，在將二甲基碳酸酯及乙酸乙酯進行酯交換反應後，二甲基碳酸酯（沸點為 90°C）、乙基甲基碳酸酯（ethyl methyl carbonate）、及二乙基碳酸酯

<製備方法實施例二>

在此實施例中，除了使用重量百分比 0.5% (1.07g) 之胺基鋰 (LiNH_2) 取代重量百分比 1% 之甲醇鋰外作為鹼性催化劑，以及反應時間為四個小時外，其他的反應物及反應條件皆相同於實施例一；同樣地，在反應完成後，以氣相層析進行反應產物之組成成分分析。氣象層析之結果指出二甲基碳酸酯：乙基甲基碳酸酯：二乙基碳酸酯之莫耳比例為 1:1.8:1。酯交換反應之乙基甲基碳酸酯之產率相對於二甲基碳酸酯之含量為 47%。接著，在分餾比大於等於 5 的條件下進行乙基甲基碳酸酯之分餾，得到純度高達 99.9% 之乙基甲基碳酸酯（蒸餾產率為 78%）；以此法所得到之乙基甲基碳酸酯之水分含量以爾-費休法 (Karl Fisher titration) 測得為 50 ppm。

綜合以上所述，本發明所揭露之製備非對稱直鏈碳酸酯之方法，相較於習知技術而言，可有效避免習知製備方法中催化劑活性因水及乙醇之存在而降低之問題，而達到在短時間內得到高純度、高產率之非對稱直鏈碳酸酯。另外，本發明係提供一非對稱直鏈碳酸酯之大量製備方法，其反應物及製程皆容易控制，因此達大量製造及廣泛應用之目的。

本發明雖以較佳實例闡明如上，然其並非用以限定本發明精神與發明實體僅止於上述實施例爾。對熟悉此項技術者，當可輕易了解並利用其它元件或方式來產生相同的功效。是以，在不脫離本發明之精神與範圍內所作之修改，均應包含在下述之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

十、申請專利範圍：

1. 一非對稱直鏈碳酸酯之製備方法，包括下列步驟：

在一酯交換反應發生的過程中以蒸餾方式移除掉乙酸甲酯，其中酯交換反應條件係為二甲基碳酸酯與乙酸酯類化合物於鹼性催化劑存在的條件下進行；

將一非對稱直鏈碳酸酯自該酯交換反應中分離出來。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製備方法，其中該乙酸酯類化合物選自由乙酸乙酯 (ethyl acetate)、乙酸丙酯 (propyl acetate)、乙酸異丙酯 (isopropyl acetate)、乙酸正丁酯 (n-butyl acetate)、及乙酸異丁酯 (t-butyl acetate) 所組成的族群之一。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製備方法，其中該鹼性催化劑係為一親核性 (nucleophilic) 或還原性 (reductive) 金屬鹽類。。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製備方法，其中該鹼性催化劑係選自由甲醇鋰 (lithium methoxide)、乙醇鋰 (lithium ethoxide)、甲醇鈉 (sodium methoxide)、胺基鋰 (lithium amide)、及氫化鈣 (calcium hydride) 以其混和物所組成的族群。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製備方法，其中該二甲基碳酸酯與該乙酸酯類化合物之莫耳比例介於 1:1 至 1:2 間。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中係藉由蒸餾法將該非對稱直鏈碳酸酯自該酯交換反應產物中分離出來。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

94.11.25

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94138822

※申請日期：94.11.4

※IPC 分類：C07C 68/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一種製備非對稱直鏈碳酸酯之方法/Method For Preparing
Asymmetric Linear Carbonate

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

SK 化學股份有限公司/SK CHEMICALS CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 黃成洙/Sung-Su HWANG

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國京畿道水原市長岡區姜揚1洞600番地(郵遞區號440-745)

/600, Jungja-1-Dong, Changan-Ku, Suwon-Si, Kyunggi-Do,

440-745, Republic of Korea

國籍：(中文/英文) 南韓 KR

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 李敏赫/Min-Hyuk LEE

2. 朴正鎬/Jeong-Ho PARK

3. 金承煥/Seung-Hwan KIM

4. 朴星三/Seong-Sam PARK

國籍：(中文/英文)

1. 南韓 KR

2. 南韓 KR

3. 南韓 KR

4. 南韓 KR

(沸點為 127°C) 會依序被蒸餾分離出來，因此可得到純度超過 99.9% 之乙基甲基碳酸酯，而上述該些被蒸餾分離出來之二甲基碳酸酯以及二乙基碳酸酯均可被再回收以及再利用。

以下將揭露複數個本發明所揭露之製備方法之較佳實施例，以及相關之產物資料，以加強闡明本發明之手段與所達成之功效。

<製備方法實施例一>

將 1.1 莫耳 (997 克) 之二甲基碳酸酯 (DMC) 及 1.3 莫耳 (114.4 克) 之乙酸乙酯 (EA) 在 0.21 克 (重量百分比 0.1%) 甲醇鋰 (LiOCH_3) 做為催化劑之條件下，置入配備有分餾裝置 (理論板數 50 板) 及電磁攪拌子之 500 毫升反應燒瓶中，燒瓶中之混合物以電磁攪拌子均勻攪拌並加熱至 77°C 以發生酯交換反應；在反應起始過程中所產生之蒸汽會在分餾裝置之上方塔板中冷凝並回流。反應開始後 30 分鐘，上方塔板之溫度到達 58°C，為乙酸甲酯之沸點，此時冷凝的液體維持回流比=3，而未回流之冷凝水則移除。在反應開始後 3 個小時，藉由氣相層析可確定幾乎沒有乙酸酯類化合物存在於反應產物中，亦即代表反應已經完成 (酯交換反應過程中之反應產物定期地採樣並以氣相層析進行組成成分分析)。在確定酯交換反應完成後，再度以氣相層析對反應產物進行組成成分分析，統計得到二甲基碳酸酯 (DMC)：乙基甲基碳酸酯：二乙基碳酸酯 (DEC) 之莫耳比例為 1：2：1。乙基甲基碳酸酯之產率相對於二甲基碳酸酯之含量為 50%。接著，將反應溫度提高至 110°C，在分餾比大於等於 5 的條件下進行乙基甲基碳酸酯之分餾，得到純度高達 99.9% 之乙基甲基碳酸酯 (蒸餾產率為 85%)；以此法所得到之乙基甲基碳酸酯之水分含量以爾-費休法 (Karl Fisher titration) 測得為 50 ppm。

五、中文發明摘要：

本發明係揭露一用以作為鋰二次電池電解質溶劑之非對稱直鏈碳酸酯之製備方法。本發明所揭露之製備方法包括下列步驟，在一酯交換反應發生的過程中以蒸餾方式移除掉乙酸甲酯，其中酯交換反應條件係為二甲基碳酸酯與乙酸酯類化合物於鹼性催化劑存在的條件下進行；接著將一非對稱直鏈碳酸酯自上述酯交換反應中分離出來。

六、英文發明摘要：

A method for preparing asymmetric linear carbonate useful as an electrolyte for lithium secondary battery is disclosed. The method comprises the steps of: removing methyl acetate by a distillation while carrying out a transesterification of dimethyl carbonate with acetate compound in the presence of a basic catalyst; and separating the asymmetric linear carbonate from the transesterification product.