

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製備雙(氟磺醯基)亞胺酸及其鹽之方法

Process for preparing bis (fluorosulfonyl) imide acid and salts thereof

【技術領域】

本發明的一主題係一種製備雙(氟磺醯基)亞胺酸(HFSI)及其鹽、特別是雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 LiFSI 之方法。

【先前技術】

HFSI 和 LiFSI 的生產廣泛地描述於文獻中。在所描述的不同技術中，大多數利用或者與 HF 或者與金屬氟化物之氟化反應。金屬氟化物的使用係有問題的，因為它常常不是非常有效的並且使用昂貴試劑諸如氟代硫酸。例如，就產率而言使用在硝基甲烷或其他極性有機溶劑中的氟化鉀之氟化作用不是非常有效的(WO 2002/053494)。已經開發了其他技術，例如在發煙硫酸和氟化銨的存在下使用氯磺醯異氰酸酯(JP 2012-162470)亦或使用尿素和氟磺酸，但是該等技術遭受由於介質的強腐蝕以及還有反應的放熱性。該等缺點使得該等技術不太適合於雙(氟磺醯基)亞胺酸(HFSI)以及其鹽的工業生產。Beran 和 Prihoda 的科學出版物(無機化學與普通化學期刊(Z.

Anorg. Allg. Chem., 2005, 631, 55-59) 也描述了用於製備雙氟磺亞胺酸以及其鹽的方法。然而，該等提出的合成路線涉及使用亞硫酰氯，然後將獲得的氯化化合物轉化成一種氟化的化合物。

因此，對於根據一種替代方法生產雙(氟磺酰基)亞胺酸 (HFSI) 以及其鹽存在很大需求，該替代方法彌補以上提及之缺點。出人意料地，本申請案人已經開發了一種新型的用於生產雙(氟磺酰基)亞胺酸 (HFSI) 以及其鹽之方法，該方法在溫和的條件下並且沒有放熱性下運行。根據本發明之方法具有能夠容易地以工業規模進行的優點。

【發明內容】

本發明的一主題係一種製備具有式 $F-SO_2-NH-SO_2-F$ 的雙(氟磺酰基)亞胺酸 (HFSI) 之方法，該方法包括胺基磺酸或其鹽與至少一種鹵代硫酸和至少一種選自磺酰基氟化物 (SOF_2)、氟化硫酰 ($F-SO_2-F$) 和四氟化硫 (SF_4) 的氟化劑之反應，然後回收該雙(氟磺酰基)亞胺酸。

根據本發明之方法，該鹵代硫酸具有式 $X-SO_2-OH$ ，其中 X 係選自氟、氯、溴和碘之鹵素。較佳的是，所述鹵素係氟 (氟代硫酸) 或氯 (氯代硫酸)。該胺基磺酸或其鹽具有通式 $M_1O-SO_2-NH_2$ ，其中 $M_1=H$ 、一鹼金屬或鹼土金屬。有利地，所述氟化劑係氟化硫酰 ($F-SO_2-F$)。在本發明之方法中進行的反應有利地在溶劑、較佳的是有機溶劑存在下進行。所述溶劑係例如一直鏈或支鏈的脂肪族

烴或一芳香族烴，例如甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯或硝基苯。較佳的是，使用二氯苯。

根據本發明之方法，所述氟化劑有利地代表相對於該胺基磺酸或其鹽表示的從 1 至 10、較佳的是從 2 至 5 莫耳當量。當根據本發明方法之反應在一溶劑存在下進行時，所述溶劑有利地代表按重量計從 10%至 90%的該反應混合物的重量，該反應混合物包含所有試劑和該溶劑。

根據在於使用氟化硫醴（ SO_2F_2 ）作為氟化劑之本發明方法的一實施方式，該鹵代硫酸有利地代表相對於該胺基磺酸或其鹽表示的從 1 mol%至 5 莫耳當量，較佳的是相對於該胺基磺酸或其鹽表示的從 5 mol%至 1 莫耳當量。有利地，當所使用的氟化劑係氟化硫醴時，該鹵代硫酸可以催化量值，較佳的是小於 1 莫耳當量使用。這個實施方式係較佳的，因為它使之有可能限制用於進行本發明方法有待引入的鹵代硫酸的量值。

根據在於使用磺醴基氟化物（ SOF_2 ）或四氟化硫（ SF_4 ）作為氟化劑的本發明方法的另一個實施方式，該鹵代硫酸代表相對於該胺基磺酸或其鹽表示的從 1 至 5，較佳的是從 1 至 2 莫耳當量。

根據本發明方法進行的反應優先在 0°C 與 180°C 之間、非常優先在 80°C 與 150°C 之間的溫度下進行。該反應有利地在 1 與 100 巴之間的範圍內的壓力下進行，該反應較佳的是在自生壓力下進行。

根據本發明之用於製備 HFSI 之方法易於進行。

根據不同變體可以任何順序引入試劑，但是較佳的是某些順序。

一較佳的實施方式在於混合該胺基磺酸或其鹽（可隨意地存在於所述溶劑中）和該鹵代硫酸，並且然後在於引入所述的氟化劑。將所述氟化劑或者以氣體形式（通常在大氣壓下和/或在室溫下）、或者以液態形式（藉由在壓力下和/或在低溫下）引入。在如之前定義的時間間隔內，在攪拌下使該反應混合物達到所選反應溫度。將該反應混合物的加熱保持一段可變的時間，例如保持從 1 小時至 48 小時範圍內並且優先從 3 至 12 小時範圍內的一段時間。進一步有利的是一旦已經使該介質達到反應溫度立即引入所述氟化劑。

在已經在攪拌下將該反應介質保持在所選溫度之後，在該反應結束時獲得了雙(氟磺醯基)亞胺酸。在適當情況下，使在該反應結束時獲得的反應介質回到大氣壓。將存在於所述介質中的揮發性產物，通常為 HF、SO₃ 以及可能地過量的氟化試劑蒸發掉。

然後，使用它們本身為熟習該項技術者已知的多種技術回收所述之雙(氟磺醯基)亞胺酸。

一第一實施方式在於藉由蒸餾回收該雙(氟磺醯基)亞胺酸。使從該反應獲得的並且沒有揮發性產物的反應介質較佳的是在減壓下，優先在 100°C 與 250°C 之間的溫度下，並且優先在 0.5 與 10 巴之間的壓力下經受一個蒸餾。將該 HFSI 以液體的形式回收。

一 第二實施方式在於藉由昇華回收該雙(氟磺醯基)亞胺酸。使從該反應獲得的並且沒有揮發性產物之反應介質優先在 50°C 與 250°C 之間、非常優先在 80°C 與 140°C 之間的溫度下，並且優先在 1 毫巴與 1 巴之間、非常較佳的是在 10 毫巴與 500 毫巴之間的壓力下經受一藉由昇華的處理。將該 HFSI 以固體的形式回收。

一 第三實施方式僅在於將該雙(氟磺醯基)亞胺酸保持在從該反應獲得的並且沒有揮發性產物之反應混合物中，同時使所述介質回到大氣壓並且回到低於 160°C、較佳的是在 20°C 與 80°C 之間的溫度。因此，在後續的成鹽步驟中，該雙(氟磺醯基)亞胺酸可以直接用於其中進行所述反應的溶液或溶劑中的懸浮液中。

一 第四實施方式在於藉由使用一溶劑萃取來回收該雙(氟磺醯基)亞胺酸。該溶劑可以選自有機溶劑。所述溶劑可以是例如一直鏈或支鏈的脂肪族烴或一鹵化的脂肪族烴，諸如二氯甲烷或二氯乙烷。較佳的是，可以使用二氯乙烷。

本發明之方法係有利地在能夠承受該反應介質的腐蝕的設備中進行的。

為此目的，對於與該反應介質接觸的部分選擇的材料係耐腐蝕的，例如基於鉬、鉻、鈷、鐵、銅、錳、鈦、鋯、鋁、碲和鎢的、以 Hastelloy® 品牌出售的合金，或銅和/或鉬加入其中的鎳、鉻、鐵和錳的、以名稱 Inconel® 或 Monel™ 出售的合金，並且更具體地 Hastelloy C 276 或

Inconel 600、625 或 718 合金。還可以選擇不銹鋼，如奧氏體鋼[羅伯特(Robert)H. 佩里(Perry)等人，佩里化學工程師手冊(Perry's Chemical Engineers' Handbook)，第六版(1984)，第 23-44 頁]並且更具體地是 304、304 L、316 或 316 L 型不銹鋼。使用具有按重量計最多 22%、較佳的是在 6%與 20%之間並且更優先在 8%與 14%之間的鎳含量的鋼。該等 304 和 304 L 鋼具有在 8%與 12%之間改變的鎳含量，並且 316 和 316 L 鋼具有在 10%與 14%之間改變的鎳含量。更特別地，選擇 316 L 鋼。

還可使用由耐反應介質腐蝕的聚合型化合物構成的設備或塗布有耐反應介質腐蝕的聚合型化合物之設備。可特別地提及如 PTFE（聚四氟乙烯或特氟龍）或 PFA（全氟烷基樹脂）的材料。使用一等效材料未超出本發明之範圍。

作為其他能夠適於與反應介質接觸的材料，還可提及石墨衍生物。

根據本發明用於製備 HFSI 之方法可以連續地、分批地或半連續地進行。

通常較佳的是具有 HFSI 鹽，因為它們比 HFSI 本身更容易找到應用。因此，本發明的另一個主題係一種使用如以上描述的用於製備雙(氟磺醯基)亞胺酸的方法製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法。所述雙(氟磺醯基)亞胺鹽具有通式 $F-SO_2-N-M-SO_2-F$ ，其中 M 代表一鹼金屬（Li、Na、K、Rb、Cs）、鹼土金屬、過渡金屬或選自鏷

系的金屬。較佳的是，M 係一鹼金屬，特別是鋰：所得到的鹽係雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (LiFSI)。根據本發明用於製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法在於使根據以上描述的方法製備的雙(氟磺醯基)亞胺酸與至少一種成鹽劑接觸。該成鹽劑係例如金屬氫氧化物、金屬鹵化物、金屬氫化物、金屬三氟乙酸鹽或金屬三氟甲磺酸鹽。存在於所述金屬氫氧化物、所述金屬鹵化物、所述金屬氫化物、所述金屬三氟乙酸鹽或所述金屬三氟甲磺酸鹽中之金屬優先選自鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬或選自鑼系的金屬。這個成鹽步驟之化學計量係這樣的，即，相對於該雙(氟磺醯基)亞胺酸使用從 1 至 5、較佳的是從 1 至 2 莫耳當量的成鹽劑。

根據本發明用於製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽之所述方法在存在或不存在一溶劑、優先在存在一溶劑下進行。該溶劑係例如水或一有機溶劑，該有機溶劑選自直鏈或支鏈的脂肪族烴、芳香族烴（甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯）、腈化合物（乙腈、丁腈、戊腈、己二腈）以及碳酸烷基酯（碳酸亞乙酯、碳酸亞丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯）。所述溶劑可以代表按重量計高達 90%、較佳的是按重量計從 10%至 80%的反應混合物的重量，該反應混合物包含所有的試劑和該溶劑。

根據本發明之製備一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法在優先低於 100°C、非常優先在 20°C 與 50°C 之間的溫度下進行。所述的方法優先在大氣壓下進行。

根據本發明之製備雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法易於進行。將該 HFSI 添加到該成鹽劑中或反之亦然。任一種可以處於純態，然而這兩種試劑中的至少一種優先地存在於一溶劑中。

將該雙(氟磺醯基)亞胺鹽藉由過濾或蒸發溶劑分離。

根據本發明之製備雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法可以連續地、分批地或半連續地進行。

根據本發明之製備雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法還包括一純化所述鹽的步驟。這個純化步驟可以具體地由再結晶組成。再結晶溶劑可以選自含氧溶劑，例如醚類或酯類。醚溶劑的實例係四氫呋喃、二噁啉以及甘醇二甲醚。

藉由再結晶純化雙(氟磺醯基)亞胺鹽還可以是本發明之獨立於用於獲得所述鹽的方法的一主題。

本發明的另一個主題係根據以上描述之方法製備之雙(氟磺醯基)亞胺鹽的用途，其係用作為電解質鹽、作為抗靜電劑先質亦或作為表面活性劑先質。特別地，所述鹽有利地作為電解質用於製造電池、並且用在電鍍鉻和電子領域中。它們有利地作為抗靜電劑用於製造壓敏膠黏劑(PSA)。作為抗靜電劑，它們還可以用作潤滑劑之組分。它們被用在光學材料(諸如電致發光器件)中並且被結合進光伏板的組成中。

【實施方式】

在下文中給出本發明的一示例性實施方式。這個實例

以非限制性說明的方式給出。

實例 1：

將胺基磺酸（22.4 g；230 mmol）在 30 克鄰二氯苯中的溶液裝入 500 ml 的 C276 哈司特鎳基合金（Hastelloy）反應器中。添加氟磺酸（1.2 g；12 mmol）並且關閉該高壓釜。將該介質加熱到 92°C 之溫度。以這樣的方式添加氟化硫醯（47 g；0.46 mol），以保持該壓力低於 P=37 巴。該添加在 9 小時內進行。

然後使溫度返回到室溫並且使該反應器減壓。該反應介質藉由氟 19 NMR 的一分析顯示形成了預期的雙(氟磺醯基)亞胺酸，其中產率為 52%。

實例 2：

將胺基磺酸（22.4 g；230 mmol）在 300 克二氯乙烷中的溶液裝入 500 ml 的 C276 哈司特鎳基合金反應器中。添加氟磺酸（1.2 g；12 mmol）並且關閉該高壓釜。將該介質加熱到 92°C 之溫度。以這樣的方式添加氟化硫醯（47 g；0.46 mol），以保持該壓力低於 P=37 巴。該添加在 10 小時內進行。

然後使溫度返回到室溫並且使該反應器減壓。該反應介質藉由氟 19 NMR 的一分析顯示形成了預期的雙(氟磺醯基)亞胺酸，其中產率為 53%。

實例 3：

將 200 g 二氯乙烷裝入 500 ml 的 C276 哈司特鎳基合金反應器中，然後關閉該反應器並且保持在室溫下攪拌並且使用氮氣吹掃。然後，將亞硫醯氟（60 g；0.34 mol）在壓力下添加到該反應器中。將二氯乙烷（100 g）溶液中的胺基磺酸（22.3 g；0.23 mol）並且然後氯代硫酸（26.8 g；0.23 mol）添加到該高壓釜中。然後，將溫度在 80°C 下保持 17 小時。所觀察的壓力在這個溫度下在反應結束時達到 22 巴。在回到室溫之後，使該反應器減壓。

該介質藉由 ^{19}F NMR 的分析表明獲得了雙(氟磺醯基)亞胺酸，其中產率為 77%。

實例 4：

使在實例 3 中獲得的溶液（包含雙(氟磺醯基)亞胺酸）在室溫下在減壓下濃縮，同時保持該介質的溫度低於 80°C。

將所獲得的殘餘物在減壓下（P=5 毫巴）蒸餾，同時保持該鍋爐的溫度低於 80°C。

在一惰性氣氛下，將如此餾出的雙(氟磺醯基)亞胺酸緩慢地添加到氫化鋰（1.15 g；0.145 mol）在無水乙酸丁酯（55 g）中的一懸浮液中。然後，將該溶液冷卻到 -20°C，並且藉由過濾回收所獲得的固體。

藉由再結晶從乙酸丁酯中第二次純化該固體。

然後，將所獲得的固體使用二氯甲烷清洗並且在真空下乾燥。

所獲得的雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰具有按重量計大於90%的純度。

I644890

發明摘要

※申請案號：103140263

※申請日：103 年 11 月 20 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

製備雙(氟磺醯基)亞胺酸及其鹽之方法

Process for preparing bis (fluorosulfonyl) imide acid and salts thereof

【中文】

描述了一種製備雙(氟磺醯基)亞胺酸之方法，該方法包括胺基磺酸或其鹽與一種鹵代硫酸和至少一種選自 SOF_2 、 $\text{F-SO}_2\text{-F}$ 和 SF_4 的氟化劑之反應，然後回收該雙(氟磺醯基)亞胺酸。還描述了一種用於從如此製備的該雙(氟磺醯基)亞胺酸製備雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法。

【英文】

A process for preparing bis(fluorosulfonyl)imide acid, comprising the reaction of sulfamic acid or a salt thereof with a halosulfuric acid and at least one fluorinating agent selected from SOF_2 , $\text{F-SO}_2\text{-F}$ and SF_4 , then the recovery of the bis(fluorosulfonyl)imide acid, is described. Also described is a process for preparing bis(fluorosulfonyl)imide salts from the bis(fluorosulfonyl)imide acid thus prepared.

申請專利範圍

1. 一種製備具有式 $\text{F-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-F}$ 的雙(氟磺醯基)亞胺酸之方法，該方法包括胺基磺酸或其鹽與至少一種鹵代硫酸和至少一種選自 SOF_2 、 $\text{F-SO}_2\text{-F}$ 和 SF_4 的氟化劑之反應，然後回收該雙(氟磺醯基)亞胺酸。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製備雙(氟磺醯基)亞胺酸的方法，其中該鹵代硫酸具有式 $\text{X-SO}_2\text{-OH}$ ，其中 X 係選自氟、氯、溴和碘之鹵素。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製備雙(氟磺醯基)亞胺酸的方法，其中所述反應在有機溶劑存在下進行。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製備雙(氟磺醯基)亞胺酸之方法，其中當該氟化劑係 $\text{F-SO}_2\text{-F}$ 時，該鹵代硫酸代表相對於該胺基磺酸或其鹽表示的從 1 mol% 至 5 莫耳當量。

5. 如申請專利範圍第 4 項之製備雙(氟磺醯基)亞胺酸之方法，其中當該氟化劑係 $\text{F-SO}_2\text{-F}$ 時，該鹵代硫酸代表相對於該胺基磺酸或其鹽表示的從 5 mol% 至 1 莫耳當量。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製備雙(氟磺醯基)亞胺酸之方法，其中當該氟化劑係 SOF_2 或 SF_4 時，該鹵代硫酸代表相對於該胺基磺酸或其鹽表示的從 1 至 5 莫耳當量。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製備雙(氟磺醯基)亞胺酸之方法，其中所述氟化劑代表相對於該胺基磺酸或其

鹽表示的從 1 至 10 莫耳當量。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製備雙(氟磺醯基)亞胺酸之方法，其中所述反應在 0 與 180°C 之間的溫度下進行。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製備雙(氟磺醯基)亞胺酸之方法，其中所述雙(氟磺醯基)亞胺酸藉由蒸餾、昇華或萃取回收。

10. 一種製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法，該方法包括根據如在申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所定義之方法製備該雙(氟磺醯基)亞胺酸，接著使所述酸與至少一種成鹽劑接觸。

11. 如申請專利範圍第 10 項之製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽的方法，其中該成鹽劑係金屬氫氧化物、金屬鹵化物、金屬氫化物、金屬三氟乙酸鹽或金屬三氟甲磺酸鹽。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法，其中所述鹽具有通式 $F-SO_2-N-M-SO_2-F$ ，其中 M 代表鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬或選自鑼系之金屬。

13. 如申請專利範圍第 10 項之製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法，其中所述鹽係雙(氟磺醯基)亞胺鋰。

14. 如申請專利範圍第 10 項之製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽的方法，該方法還包括一個純化所述鹽的步驟。

15. 如申請專利範圍第 14 項之製備至少一種雙(氟磺醯基)亞胺鹽之方法，其中該純化步驟由再結晶組成。

16. 一種根據如申請專利範圍第 10 至 15 項中任一項所定義之方法製備之雙(氟磺醯基)亞胺鹽的用途，其係用作為電解質鹽、作為抗靜電劑先質亦或作為表面活性劑先質。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無