

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 805**

51 Int. Cl.:

C07C 309/73 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2010** **E 14182586 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017** **EP 2821395**

54 Título: **Nuevo éster de ácido disulfónico como aditivo para un electrolito para una batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

07.08.2009 JP 2009184641

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.09.2017

73 Titular/es:

**WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(100.0%)
1-2, Doshomachi 3-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 540-8605, JP**

72 Inventor/es:

**OKAMOTO, KUNIAKI;
WATAHIKI, TSUTOMU y
SUMINO, MOTOSHIGE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 805 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevo éster de ácido disulfónico como aditivo para un electrolito para una batería secundaria de litio

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un nuevo éster de ácido disulfónico como un aditivo para un electrolito para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que contiene el éster de ácido disulfónico como un aditivo.

Antecedentes de la técnica

10 Como un componente de un electrolito para una disolución de electrolito para una batería secundaria se conoce el uso de un disulfonato lineal a partir del documento US 2006/292452 A1. Con dicho aditivo se evita una descomposición de los componentes de la disolución de electrolito. Esto permite proporcionar una batería secundaria que tiene excelentes características de ciclo o eficiencia de carga/descarga.

Teniendo en cuenta las baterías secundarias de ion litio hay aún una necesidad de mejorar las características de ciclo y la eficiencia de carga/descarga.

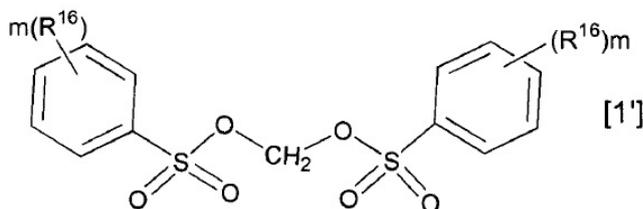
Descripción de la invención

15 **Objeto de la invención**

Era el objeto de la presente invención proporcionar un electrolito para una batería secundaria de ion litio que proporcionaba características de ciclo mejoradas, una pequeña capacidad irreversible y una gran capacidad de carga y descarga.

Disolución

20 El objeto anterior se resuelve proporcionando un éster de ácido disulfónico representado por una fórmula general [1']



En donde, dos R¹⁶ representan independientemente un átomo de halógeno o un grupo fluoroalquilo C₁-C₃, y dos m representan independientemente un número entero de 1 a 5;

25 Mediante el uso del éster de ácido disulfónico anterior como un aditivo para un electrolito de una batería secundaria de litio; y

Mediante una batería secundaria de litio que comprende un electrolito, en donde el electrolito contiene el éster de ácido disulfónico anterior como un aditivo.

Efecto de la invención

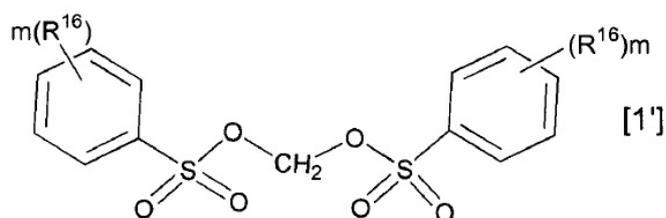
30 Cuando el éster de ácido disulfónico nuevo representado por la fórmula general [1'] según la presente invención se usa como un aditivo a un electrolito para una batería secundaria de ion litio, se produce un electrolito capaz de generar una película pasiva estable (SEI: interfaz sólido electrolito) con una pequeña cantidad de consumo de carga, y usando esto, puede proporcionarse una batería que muestra excelentes características de ciclo y que tiene una pequeña capacidad irreversible y una gran capacidad de carga y descarga.

Breve descripción de los dibujos

35 [Fig. 1] La Fig. 1 es un diagrama que muestra un voltamograma cíclico con respecto a un compuesto del Ejemplo 7.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

Los ésteres de ácido disulfónico representados por la siguiente fórmula general [1']



(en la fórmula, dos R^{16} representan independientemente un átomo de halógeno o un grupo fluoroalquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono y dos m representan independientemente un número entero de 1 a 5) son compuestos nuevos.

- 5 En la fórmula general [1'], los ejemplos de átomo de halógeno representados por R^{16} incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. Sobre todo, el átomo de flúor, el átomo de cloro, el átomo de bromo y similares son preferibles y, en particular, el átomo de flúor es más preferible.

El grupo fluoroalquilo que se representa por R^{16} y que tiene 1 a 3 átomos de carbono puede ser cualquiera de los grupos fluoroalquilo de cadena lineal, ramificada y cíclica. Sobre todo, es preferible el grupo fluoroalquilo de cadena lineal. El grupo fluoroalquilo incluye un grupo fluoroalquilo en que una parte de o todos los átomos de hidrógeno del grupo alquilo que tienen normalmente 1 a 3, preferiblemente 1 o 2, y más preferiblemente 1 átomo de carbono se sustituyen con un átomo de flúor. Sobre todo, es preferible un grupo perfluoroalquilo. Ejemplos concretos del grupo fluoroalquilo incluyen un grupo fluorometilo, un grupo difluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo fluoroetilo, un grupo difluoroetilo, un grupo trifluoroetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo fluoropropilo, un grupo difluoropropilo, un grupo trifluoropropilo, un grupo pentafluoropropilo y un grupo heptafluoropropilo. Sobre todo, el grupo trifluorometilo, el grupo pentafluoroetilo, el grupo heptafluoropropilo y similares son preferibles. En particular, el grupo trifluorometilo es más preferible.

Una letra m representa un número entero de normalmente 1 a 5, preferiblemente 1 a 3, y más preferiblemente 1 o 2.

Ejemplos típicos preferibles del compuesto representado por la fórmula general [1'] incluyen metileno bis(4-fluorobencenosulfonato), metileno bis(4-clorobencenosulfonato), metileno bis(4-bromobencenosulfonato), metileno bis(4-yodobencenosulfonato), metileno bis(2,4-difluorobencenosulfonato), metileno bis(2,6-difluorobencenosulfonato), metileno bis(3,4-difluorobencenosulfonato), metileno bis(2,5-diclorobencenosulfonato), metileno bis(3,5-diclorobencenosulfonato), metileno bis(2,3-diclorobencenosulfonato), metileno bis(2,4-dibromobencenosulfonato), metileno bis(3-cloro-4-fluorobencenosulfonato), metileno bis(4-bromo-2-clorobencenosulfonato), metileno bis(3,4,5-trifluorobencenosulfonato), metileno bis(2,4,5-trifluorobencenosulfonato), metileno bis(2,3,4-trifluorobencenosulfonato), metileno bis(2,4,5-triclorobencenosulfonato), metileno bis(2,4,6-triclorobencenosulfonato), metileno bis(3,4,5-triclorobencenosulfonato), metileno bis(2-cloro-4,5-difluorobencenosulfonato), metileno bis(4-bromo-2,5-difluorobencenosulfonato), metileno bis(4-bromo-2,6-diclorobencenosulfonato), metileno bis(pentafluorobencenosulfonato), metileno bis(3-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(2-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(4-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(2-cloro-4-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(2-cloro-5-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(4-cloro-2-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(4-bromo-2-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(2-bromo-5-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(2,6-dicloro-4-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(2,5-di-trifluorometilbencenosulfonato) y metileno bis(2,4-di-trifluorometilbencenosulfonato). Sobre todo, metileno bis(4-clorobencenosulfonato), metileno bis(2,5-diclorobencenosulfonato), metileno bis(3,5-diclorobencenosulfonato), metileno bis(4-fluorobencenosulfonato), metileno bis(2,4-difluorobencenosulfonato), metileno bis(pentafluorobencenosulfonato), metileno bis(3-cloro-4-fluorobencenosulfonato), metileno bis(4-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(3-trifluorometilbencenosulfonato), metileno bis(2-trifluorometilbencenosulfonato).

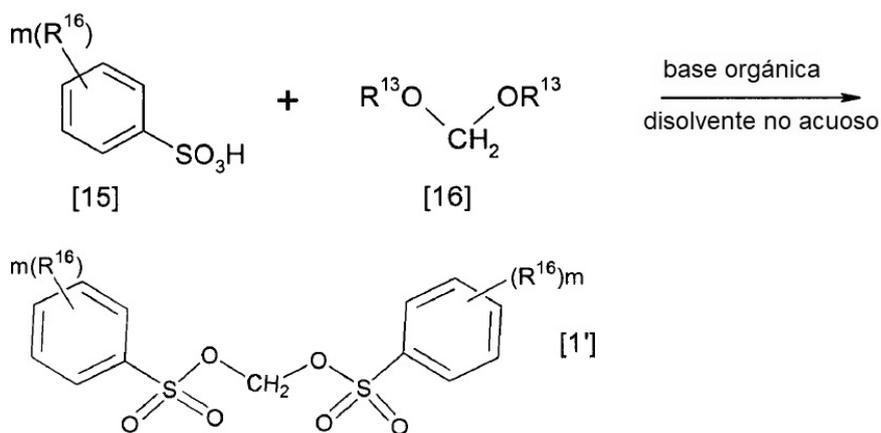
40 En el caso donde el nuevo éster de ácido disulfónico representado por la fórmula general [1'] según la presente invención se usa como, por ejemplo, un aditivo para un electrolito para una batería secundaria de ion litio, se forma una película pasiva estable (SEI: interfaz sólido electrolito) en un electrodo negativo de la batería y, así, se evita la descomposición reductora de un disolvente en la superficie del electrodo negativo durante la carga. En consecuencia, se ejerce un efecto de prevención del impedimento de oclusión y liberación de litio en el electrolito.

45 Mientras, el consumo de carga se necesita normalmente para formar una película pasiva (SEI: interfaz sólido electrolito). Si la cantidad de este consumo de carga es grande, la capacidad irreversible de la batería aumenta, de modo que deteriora el rendimiento de la batería. Por lo tanto, se desea que se proporcione un electrolito que puede formar una película pasiva estable (SEI: interfaz sólido electrolito) con una cantidad mínima de consumo de carga. En el caso donde el nuevo éster de ácido disulfónico referido se añade a un electrolito, se efectúa la descomposición reductora con una cantidad de consumo de carga menor que la del aditivo convencional, para así formar una película pasiva (SEI: interfaz sólido electrolito). Esto es, en relación con una batería secundaria de ion litio usando un

electrolito que contiene el éster de ácido disulfónico referido, se reduce una capacidad irreversible y, como resultado, se ejerce un efecto del aumento de una capacidad de carga y descarga.

El compuesto representado por la fórmula general [1] puede sintetizarse de forma apropiada en la base del método habitual (por ejemplo, Publicación Internacional núm. WO2008/032463). Concretamente, la producción puede realizarse como se describe a continuación.

5



{en la fórmula, dos R¹³ representan independientemente un grupo sulfonilo representado por una fórmula general [17]



10 (en la fórmula, R¹⁴ representa un átomo de halógeno, un grupo haloalquilo, un grupo alcoxi o un grupo alquilo o un grupo arilo, que puede tener un sustituyente) o un grupo acilo representado por una fórmula general [18]



(en la fórmula, R¹⁵ representa un grupo alquilo o un grupo arilo, que puede tener un sustituyente)}.

15 En la fórmula general [17], los ejemplos de un átomo de halógeno representado por R¹⁴ incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

El grupo haloalquilo representado por R¹⁴ puede ser cualquiera de los grupos haloalquilo de cadena lineal, ramificada y cíclica, e incluye un grupo haloalquilo en que una parte de o todos los átomos de hidrógeno del grupo alquilo que tiene normalmente 1 a 12, preferiblemente 1 a 6, y más preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono están sustituidos con un átomo de halógeno (por ejemplo, se menciona un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo). Ejemplos concretos incluyen un grupo fluorometilo, un grupo clorometilo, un grupo bromometilo, un grupo yodometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo triclorometilo, un grupo tribromometilo, un grupo 2-fluoroetilo, un grupo 2-cloroetilo, un grupo 2-bromoetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo pentacloroetilo, un grupo pentabromoetilo, un grupo pentayodoetilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 3-cloropropilo, un grupo 3-bromopropilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 3-cloropropilo, un grupo 3-bromopropilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 3-cloropropilo, un grupo 3-bromopropilo, un grupo di(trifluorometil)metilo, un grupo di(triclorometil)metilo, un grupo di(tribromometil)metilo, un grupo heptafluoropropilo, un grupo heptacloropropilo, un grupo 4-fluorobutilo, un grupo 4-clorobutilo, un grupo 4-bromobutilo, un grupo nonafluorobutilo, un grupo nonaclorobutilo, un grupo nonabromobutilo, un grupo 5-fluoropentilo, un grupo 5-cloropentilo, un grupo 5-bromopentilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo (-CH₂(CF₂)₄H), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octacloropentilo (-CH₂(CCl₂)₄H), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octabromopentilo (-CH₂(CBr₂)₄H), un grupo perfluoropentilo, un grupo percloropentilo, un grupo perbromopentilo, un grupo 6-fluorohexilo, un grupo 6-clorohexilo, un grupo 6-bromohexilo, un grupo perfluorohexilo, un grupo perclorohexilo, un grupo perbromohexilo, un grupo perfluoroheptilo, un grupo percloroheptilo, un grupo perbromoheptilo, un grupo perfluorooctilo, un grupo perclorooctilo, un grupo perbromooctilo, un grupo perfluorononilo, un grupo perclorononilo, un grupo perbromononilo, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecilo (-CH₂)₂(CF₂)₇CF₃, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecaclorodecilo (-CH₂)₂(CCl₂)₇CCl₃, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecabromodecilo (-CH₂)₂(CBr₂)₇CBr₃, un grupo perfluorodecilo, un grupo perclorodecilo, un grupo perbromodecilo, un grupo perfluoroundecilo, un grupo percloroundecilo, un grupo perbromoundecilo, un grupo perfluorododecilo, un grupo perclorododecilo y un grupo perbromododecilo.

40 El grupo alcoxi representado por R¹⁴ puede ser cualquiera de los grupos alcoxi de cadena lineal, ramificada y cíclica, e incluye uno que tiene normalmente 1 a 12, preferiblemente 1 a 6, y más preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos concretos incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentiloxi, un grupo isopentiloxi, un

5 grupo sec-pentiloxi, un grupo terc-pentiloxi, un grupo neopentiloxi, un grupo n-hexiloxi, un grupo isohexiloxi, un grupo sec-hexiloxi, un grupo terc-hexiloxi, un grupo neoheptiloxi, un grupo n-heptiloxi, un grupo isoheptiloxi, un grupo sec-heptiloxi, un grupo terc-heptiloxi, un grupo neoheptiloxi, un grupo n-octiloxi, un grupo isooctiloxi, un grupo sec-octiloxi, un grupo terc-octiloxi, un grupo neooctiloxi, un grupo n-noniloxi, un grupo isononiloxi, un grupo sec-noniloxi, un grupo terc-noniloxi, un grupo neononiloxi, un grupo n-deciloxi, un grupo isodeciloxi, un grupo sec-deciloxi, un grupo terc-deciloxi, un grupo neodeciloxi, un grupo n-undeciloxi, un grupo isoundeciloxi, un grupo sec-undeciloxi, un grupo terc-undeciloxi, un grupo neoundeciloxi, un grupo n-dodeciloxi, un grupo isododeciloxi, un grupo sec-dodeciloxi, un grupo terc-dodeciloxi, un grupo neododeciloxi, un grupo ciclopropoxi, un grupo ciclobutoxi, un grupo ciclopentiloxi, un grupo ciclohexiloxi, un grupo cicloheptiloxi, un grupo ciclooctiloxi, un grupo ciclononiloxi, un grupo ciclodeciloxi, un grupo cicloundeciloxi y un grupo ciclododeciloxi.

15 El grupo alquilo del grupo alquilo que está representado por R^{14} y R^{15} y que puede tener el sustituyente puede ser cualquiera de los grupos alquilo de cadena lineal, ramificada y cíclica, y el grupo alquilo incluye uno que tiene normalmente 1 a 12, preferiblemente 1 a 6 y más preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos concretos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo, un grupo terc-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo 1-metilpentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo sec-hexilo, un grupo terc-hexilo, un grupo neoheptilo, un grupo n-heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo sec-heptilo, un grupo terc-heptilo, un grupo neoheptilo, un grupo n-octilo, un grupo isooctilo, un grupo sec-octilo, un grupo terc-octilo, un grupo neooctilo, un grupo n-nonilo, un grupo isononilo, un grupo sec-nonilo, un grupo terc-nonilo, un grupo neodecilo, un grupo n-undecilo, un grupo isoundecilo, un grupo sec-undecilo, un grupo terc-undecilo, un grupo neoundecilo, un grupo n-dodecilo, un grupo isododecilo, un grupo sec-dodecilo, un grupo terc-dodecilo, un grupo n-tridecilo, un grupo isotridecilo, un grupo sec-tridecilo, un grupo terc-tridecilo, un grupo neotridecilo, un grupo n-tetradecilo, un grupo isotetradecilo, un grupo sec-tetradecilo, un grupo terc-tetradecilo, un grupo neotetradecilo, un grupo n-pentadecilo, un grupo isopentadecilo, un grupo sec-pentadecilo, un grupo terc-pentadecilo, un grupo neopentadecilo, un grupo n-hexadecilo, un grupo isohexadecilo, un grupo sec-hexadecilo, un grupo terc-hexadecilo, un grupo neoheptadecilo, un grupo n-heptadecilo, un grupo isoheptadecilo, un grupo sec-heptadecilo, un grupo terc-heptadecilo, un grupo neoheptadecilo, un grupo n-octadecilo, un grupo isooctadecilo, un grupo sec-octadecilo, un grupo terc-octadecilo, un grupo neooctadecilo, un grupo n-nonadecilo, un grupo isononadecilo, un grupo sec-nonadecilo, un grupo terc-nonadecilo, un grupo neononadecilo, un grupo n-icocilo, un grupo isoicocilo, un grupo sec-icocilo, un grupo terc-icocilo, un grupo neoicocilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo, un grupo ciclodecilo, un grupo cicloundecilo y un grupo ciclododecilo.

35 El grupo arilo del grupo arilo que está representado por R^{14} y R^{15} y que puede tener el sustituyente incluye uno que tiene normalmente 6 a 14, y preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos concretos incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo fanantrilo y un grupo antrilo.

Ejemplos del sustituyente del grupo alquilo que se representa por R^{14} y que puede tener el sustituyente incluyen un grupo alcoxi que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ciano y un grupo formilo.

40 Ejemplos del sustituyente del grupo alquilo que está representado por R^{15} y que puede tener el sustituyente incluyen un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ciano y un grupo formilo.

45 Ejemplos del sustituyente del grupo arilo que está representado por R^{14} y R^{15} y que puede tener el sustituyente incluyen un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ciano y un grupo formilo.

Ejemplos de un átomo de halógeno mencionado como el sustituyente incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

50 El grupo alcoxi que se menciona como el sustituyente y que tiene 1 a 12 átomos de carbono puede ser cualquiera de grupos alcoxi de cadena lineal, ramificada y cíclica, y el grupo alcoxi incluye uno que tiene normalmente 1 a 12, preferiblemente 1 a 6, y más preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos concretos incluyen el mismo grupo alcoxi como los ejemplos del grupo alcoxi que se representan por R^{14} .

55 El grupo acilo mencionado como el sustituyente incluye un grupo acilo que tiene normalmente 2 a 20 átomos de carbono y que se deriva del ácido carboxílico. Ejemplos concretos incluyen un grupo acilo derivado de un ácido carboxílico alifático saturado tal como un grupo formilo, un grupo acetilo, un grupo propionilo, un grupo butirilo, un grupo isobutirilo, un grupo valerilo, un grupo isovalerilo, un grupo pivaloilo, un grupo hexanoilo, un grupo heptanoilo, un grupo octanoilo, un grupo nonanoilo, un grupo decanoilo, un grupo undecanoilo, un grupo lauroilo, un grupo miristoilo, un grupo palmitoilo, un grupo estearoilo, un grupo icosanoilo y un grupo ciclohexilcarbonilo; y un grupo

acilo derivado de un ácido carboxílico alifático insaturado tal como un grupo acrililo, un grupo metacrililo, un grupo crotonilo y un grupo oleilo.

El grupo alquilo que se menciona como el sustituyente y que tiene 1 a 12 átomos de carbono puede ser cualquiera de los grupos alquilo de cadena lineal, ramificada y cíclica, y el grupo alquilo incluye uno que tiene normalmente 1 a 12, preferiblemente 1 a 6, y más preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos concretos incluyen el mismo grupo alquilo como los ejemplos del grupo alquilo que tienen 1 a 12 átomos de carbono del grupo alquilo que está representado por R^{14} y R^{15} y que puede tener el sustituyente.

En relación con el método para producir el compuesto representado por la fórmula general [1'], por ejemplo, en un disolvente apropiado, se añaden el ácido sulfónico representado por la fórmula general [15], una base orgánica en una cantidad de 1 a 4 veces respecto al ácido sulfónico referido, y el compuesto representado por la fórmula general [16] en una cantidad de 0,2 a 0,5 veces respecto al ácido sulfónico referido en una base molar a 0°C a 150°C y, a partir de ahí, una reacción se efectúa bajo agitación durante 0,5 a 12 horas, de manera que se obtiene el éster de ácido disulfónico deseado representado por la fórmula general [1'].

De forma alternativa, el compuesto representado por la fórmula general [16] puede hacerse reaccionar con la sal formada a partir del ácido sulfónico representado por la fórmula general [15] y la base orgánica referida, donde la sal se prepara mezclando el ácido sulfónico representado por la fórmula general [15] y la base orgánica en un disolvente apropiado de antemano, eliminando el disolvente, si fuera necesario, mediante condensación o similar, y a partir de ahí, precipitando una sal, si fuera necesario, añadiendo un disolvente pobre apropiado, seguido por aislamiento de la sal a través de filtración.

Como disolvente de reacción usado aquí, es preferible un disolvente no acuoso. Ejemplos concretos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, ciclohexano, metilciclohexano y etilciclohexano, o mezclas de los mismos (por ejemplo, parafina, alcohol mineral y similares); hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, bromuro de metileno, 1,2-dicloroetano y cloroformo; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; carbonatos tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo; cetonas tales como acetona y metiletilcetona; éteres tales como dietiléter, isopropiléter, ciclopentilmetiléter, tetrahidrofurano y dioxano; acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido. Pueden usarse solos o al menos dos tipos pueden usarse en combinación de forma apropiada.

En el caso donde un disolvente mixto se use como el disolvente de reacción, los ejemplos de combinaciones preferibles incluyen una combinación de acetonitrilo y ciclohexano y una combinación de acetonitrilo y tolueno.

La temperatura de reacción es normalmente de 0°C a 150°C, y preferiblemente de 20°C a 100°C.

El tiempo de reacción es normalmente de 0,5 a 24 horas, y preferiblemente 0,5 a 12 horas.

Mientras, como el disolvente pobre usado para la precipitación antes de la sal formada a partir del ácido sulfónico representado por la fórmula general [15] y la base orgánica, puede emplearse cualquier disolvente en la medida que el disolvente reduzca la solubilidad de la sal referida, esto es, el disolvente precipita la sal referida. Ejemplos concretos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, ciclohexano, metilciclohexano y etilciclohexano, o mezclas de los mismos (por ejemplo, parafina, alcohol mineral y similares); hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, bromuro de metileno, 1,2-dicloroetano y cloroformo; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; carbonatos tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo; cetonas tales como acetona y metiletilcetona; éteres tales como dietiléter, isopropiléter, ciclopentilmetiléter, tetrahidrofurano y dioxano; alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol; y acetonitrilo. Pueden usarse solos o al menos dos tipos pueden usarse en combinación de forma apropiada.

Un post-tratamiento puede realizarse después de la reacción en base al método de post-tratamiento usado normalmente en este campo.

La presente invención se describirá más concretamente a continuación con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a ellos.

Ejemplos

Ejemplo de síntesis 1. Síntesis de metileno bis(metanosulfonato)

En carbonato de dimetilo (10 mL), el metileno bis(clorosulfato) [$\text{ClSO}_2\text{OCH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$] (1,5 g, 6,1 mmoles) sintetizado en base al método descrito en la Patente de EE.UU. 4649209 se hizo reaccionar con sal de piridinio de ácido metanosulfónico (2,1 g, 12,0 mmoles) bajo agitación a 55°C durante 3 horas. Después de que se completó la reacción, la sal de piridinio de ácido clorosulfónico precipitado se separó a través de filtración, y la concentración se

realizó a presión reducida, para así obtener un sólido marrón claro. Se realizó un tratamiento de adsorción con carbón activo y, a partir de ahí, se realizó el refinado a través de la recristalización, para así obtener un producto deseado, metileno bis(metanosulfonato), a un rendimiento de 48% (0,6 g, 2,9 mmoles). El resultado de la medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

5 ^1H RMN (CD_3CN); $\delta = 5,80$ (s, 2H), 3,19 (s, 6H).

Ejemplo de síntesis 2. Síntesis de metileno bis(trifluorometanosulfonato)

10 En n-hexano (10 mL), se hizo reaccionar diyodometano (1,0 g, 3,7 mmoles) con trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmoles) bajo calentamiento y reflujo durante 4 horas. Después de completarse la reacción, el yoduro de plata precipitado se separó a través de filtración, y la concentración se realizó a presión reducida, para así obtener un aceite marrón claro. Se realizó un tratamiento de adsorción con carbón activo. A partir de ahí, el carbón activo se separó a través de filtración, y la concentración se realizó a presión reducida, para así obtener un producto deseado, metileno bis(trifluorometanosulfonato), a un rendimiento de 76% (0,9 g, 2,9 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 6,06$ (s, 2H)

15 Ejemplo de síntesis 3. Metileno bis(etanosulfonato)

Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 1 excepto que se usó sal de piridinio de ácido etanosulfónico (2,3 g, 12,0 mmoles) en vez de sal de piridinio de ácido metanosulfónico (2,1 g, 12,0 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 1, para así obtener metileno bis(etanosulfonato) a un rendimiento de 41% (0,6 g, 2,5 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

20 ^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 5,82$ (s, 2H), 3,31-3,26 (q, 4H), 1,50-1,46 (t, 6H)

Ejemplo de síntesis 4. Metileno bis(4-metilbencenosulfonato)

25 Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 1 excepto que se usó sal de piridinio de ácido 4-metilbencenosulfónico (3,0 g, 12,0 mmoles) en vez de sal de piridinio de ácido metanosulfónico (2,1 g, 12,0 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 1, para así obtener metileno bis(4-metilbencenosulfonato) a un rendimiento de 53% (1,2 g, 3,2 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 7,61$ -7,58 (d, 4H), 7,26-7,24 (d, 4H), 5,81 (s, 2H), 2,45 (s, 6H)

Ejemplo de síntesis 5. 1,2-Bis(metanosulfonilo)etano

30 Se suspendieron carbonato de potasio (6,7 g, 48,5 mmoles) y diisopropiletilamina (0,3 g, 2,3 mmoles) en diclorometano-tolueno (1/1, 10 mL) y etilenglicol (1,5 g, 23,3 mmoles) y cloruro de metanosulfonilo (5,5 g, 48,0 mmoles) se vertieron en gotas al mismo tiempo en un baño de hielo. Se efectuó una reacción a temperatura ambiente durante 3 horas y, a partir de ahí, la reacción se terminó mediante adición a hielo agua. Una fase orgánica separada a través de separación líquida se concentró, para así obtener el producto deseado, 1,2-bis(metanosulfonilo)etano, a un rendimiento de 36% (1,8 g, 8,4 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

35 ^1H RMN (CD_3CN); $\delta = 4,42$ (s, 4H), 3,07 (s, 6H)

Ejemplo 1. Metileno bis(4-clorobencenosulfonato)

40 Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 1 excepto que se usó sal de piridinio de ácido 4-clorobencenosulfónico (3,3 g, 12,0 mmoles) en vez de sal de piridinio de ácido metanosulfónico (2,1 g, 12,0 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 1, para así obtener metileno bis(4-clorobencenosulfonato) a un rendimiento de 57% (1,3 g, 3,3 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CD_3CN); $\delta = 7,68$ -7,60 (d, 4H), 7,53-7,48 (d, 4H), 5,88 (s, 2H)

Ejemplo 2. Metileno bis(2,5-diclorobencenosulfonato)

45 Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 1 excepto que se usó sal de piridinio de ácido 2,5-diclorobencenosulfónico (3,0 g, 12,0 mmoles) en vez de sal de piridinio de ácido metanosulfónico (2,1 g, 12,0 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 1, para así obtener metileno bis(2,5-diclorobencenosulfonato) a un rendimiento de 58% (1,6 g, 3,5 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 7,97$ -7,96 (d, 2H), 7,56-7,53 (dd, 2H), 7,48-7,46 (d, 2H), 6,00 (s, 2H)

Ejemplo 3. Metileno bis(4-fluorobencenosulfonato)

Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 2 excepto que se usó 4-fluorobencenosulfonato de plata (2,2 g, 7,8 mmoles) en vez de trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 2, para así obtener metileno bis(4-fluorobencenosulfonato) a un rendimiento de 34% (0,5 g, 1,3 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

5 ^1H RMN (CD_3CN); $\delta = 7,79\text{-}7,76$ (d, 4H), $7,29\text{-}7,24$ (d, 4H), 5,85 (s, 2H)

Ejemplo 4. Metileno bis(2,4-difluorobencenosulfonato)

10 Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 2 excepto que se usó 2,4-difluorobencenosulfonato de plata (2,3 g, 7,8 mmoles) en vez de trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 2, para así obtener metileno bis(2,4-difluorobencenosulfonato) a un rendimiento de 78% (1,2 g, 3,0 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 7,89\text{-}7,84$ (m, 2H), $7,05\text{-}6,95$ (m, 4H), 5,96 (s, 2H)

Ejemplo 5. Metileno bis(pentafluorobencenosulfonato)

15 Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 2 excepto que se usó pentafluorobencenosulfonato de plata (2,7 g, 7,8 mmoles) en lugar de trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmoles) como en el Ejemplo de síntesis 2, para así obtener metileno bis(pentafluorobencenosulfonato) a un rendimiento de 85% (1,7 g, 3,3 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 6,08$ (s, 2H)

Ejemplo 6. Metileno bis(3-cloro-4-fluorobencenosulfonato)

20 Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 2 excepto que se usó 3-cloro-4-fluorobencenosulfonato de plata (2,4 g, 7,8 mmoles) en vez de trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 2, para así obtener metileno bis(3-cloro-4-fluorobencenosulfonato) a un rendimiento de 64% (1,1 g, 2,5 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 5,90$ (s, 2H), 7,28 (dd, 2H), 7,68-7,72 (m, 2H), 7,81 (dd, 2H)

Ejemplo 7. Metileno bis(4-trifluorometilbencenosulfonato)

25 Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 2 excepto que se usó 4-trifluorometilbencenosulfonato de plata (2,6 g, 7,8 mmoles) en vez de trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 2, para así obtener metileno bis(4-trifluorometilbencenosulfonato) a un rendimiento de 55% (1,0 g, 2,1 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CD_3CN); $\delta = 7,91\text{-}7,89$ (d, 4H), $7,83\text{-}7,81$ (d, 4H), 5,94 (s, 2H)

30 Ejemplo 8. Metileno bis(3-trifluorometilbencenosulfonato)

Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 2 excepto que se usó 3-(trifluorometil)bencenosulfonato de plata (2,6 g, 7,8 mmoles) en vez de trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 2, para así obtener metileno bis(3-(trifluorometil)bencenosulfonato) a un rendimiento de 45% (0,81 g, 1,8 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

35 ^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 5,94$ (s, 2H), 7,65 (t, 2H), 7,90 (d, 2H), 7,96 (d, 2H), 8,02 (s, 2H)

Ejemplo 9. Metileno bis(2-trifluorometilbencenosulfonato)

40 Se realizó el mismo tratamiento que en el Ejemplo de síntesis 2 excepto que se usó 2-(trifluorometil)bencenosulfonato de plata (2,6 g, 7,8 mmoles) en vez de trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmoles) en el Ejemplo de síntesis 2, para así obtener metileno bis(2-(trifluorometil)bencenosulfonato) a un rendimiento de 39% (0,71 g, 1,5 mmoles). El resultado de medida de ^1H RMN es como se describe a continuación.

^1H RMN (CDCl_3); $\delta = 5,94$ (s, 2H), $7,71\text{-}7,85$ (m, 6H), 8,15 (d, 2H)

Ejemplo de experimento 1. Medida de voltametría cíclica usando compuesto del Ejemplo 1

(1) Preparación del Electrolito 1

45 Una sal de litio, LiPF_6 , se disolvió en un disolvente mixto de volumen igual ($\text{EC}/\text{DEC} = 1/1$) de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) de forma tal que se aseguró 1 mol/L (Electrolito de referencia). El compuesto del Ejemplo 1 se añadió respectivamente al Electrolito de referencia resultante de forma tal que llegara a ser el 1 por ciento en peso respecto a la cantidad total de electrolito (Electrolito 1).

(2) Medida de voltametría cíclica (CV)

5 El electrolito 1 se puso en una célula de precipitados de tres electrodos, en que el electrodo de carbón vítreo GCE (0,07 cm²) producido por BAS se usó como un electrodo de trabajo, un electrodo de metal Li (0,5 cm²) se usó como un electrodo de referencia, y un electrodo de metal Li (3,75 cm²) se usó como un electrodo contador, y la medida se realizó con HZ-3000 producido por HOKUTO DENKO CORPORATION. El barrido se realizó dos veces sobre el potencial espontáneo de 3 V a 0 V a una velocidad de barrido de 5 mv/s, para así formar un voltamograma cíclico.

En relación con el electrolito, un potencial, al que se observó una corriente derivada de la descomposición reductora del aditivo, se determinó en la base del voltamograma cíclico resultante. Los resultados por lo tanto se muestran en la Tabla 1.

10 Ejemplos de experimento 2 a 9

15 Cada uno de los Electrolitos 2 a 9 se preparó realizando la misma operación que en el Ejemplo de experimento 1 excepto que los compuestos de los Ejemplos 2 a 9 se usaron como los aditivos de los electrolitos en vez del compuesto del Ejemplo 1. A través del uso de esto, un potencial, al que se observó una corriente derivada de la descomposición reductora del aditivo, se determinó en base a la medida de CV. Los resultados de los mismos se muestran también en la Tabla 1.

Además, el voltamograma cíclico del Ejemplo 7 (el caso donde se usó el compuesto del Ejemplo 7) se muestra en la Fig. 1.

Ejemplos comparativos 1 a 5

20 Los electrolitos se prepararon realizando la misma operación que en el Ejemplo de experimento 1 excepto que los compuestos de los Ejemplos de síntesis 1 a 5 se usaron como los aditivos de los electrolitos en vez del compuesto del Ejemplo 1. A través del uso de esto, un potencial, al que se observó una corriente derivada de la descomposición reductora del aditivo, se determinó en base a la medida de CV. Los resultados de los mismos se muestran también en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Aditivo	Potencial de descomposición reductora
Ejemplo de experimento 1	[Ejemplo 1] Metileno bis(4-clorobencenosulfonato)	1,6 V
Ejemplo de experimento 2	[Ejemplo 2] Metileno bis(2,5-diclorobencenosulfonato)	1,8 V
Ejemplo de experimento 3	[Ejemplo 3] Metileno bis(4-fluorobencenosulfonato)	1,8 V
Ejemplo de experimento 4	[Ejemplo 4] Metileno bis(2,4-difluorobencenosulfonato)	1,8 V
Ejemplo de experimento 5	[Ejemplo 5] Metileno bis(pentafluorobencenosulfonato)	2,0 V
Ejemplo de experimento 6	[Ejemplo 6] Metileno bis(2-cloro-3-fluorobencenosulfonato)	1,8 V
Ejemplo de experimento 7	[Ejemplo 7] Metileno bis(4-trifluorometilbencenosulfonato)	1,8 V
Ejemplo de experimento 8	[Ejemplo 8] Metileno bis(3-(trifluorometil)bencenosulfonato)	1,8 V

	Aditivo	Potencial de descomposición reductora
Ejemplo de experimento 9	[Ejemplo 9] Metileno bis(2-(trifluorometil)bencenosulfonato)	1,8 V
Ejemplo comparativo 1	[Ejemplo de síntesis 1] Metileno bis(metanosulfonato)	0 V o menos
Ejemplo comparativo 2	[Ejemplo de síntesis 2] Metileno bis(trifluorometanosulfonato)	1,4 V
Ejemplo comparativo 3	[Ejemplo de síntesis 3] Metileno bis(bencenosulfonato)	1,4 V
Ejemplo comparativo 4	[Ejemplo de síntesis 4] Metileno bis(4-metilbencenosulfonato)	1,4 V
Ejemplo comparativo 5	[Ejemplo de síntesis 5] 1,2-bis(metanosulfonilo)etano	0,4 V

5 Como está claro a partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 9 mostrados en la Tabla 1, respecto a cualquiera de los electrolitos que contienen ésteres de ácido disulfónico, que eran compuestos nuevos y que se presentaron mediante la fórmula general [1'], como aditivos, una corriente derivada de la descomposición reductora del aditivo se observó a un potencial más elevado que 1,6 V.

A este respecto, como para la medida en el lado de la reducción, la medida se realiza barriendo desde un potencial más elevado hacia un potencial base y, por lo tanto, un valor numérico mayor se refiere al hecho de que la descomposición reductora continúa con una menor cantidad de consumo de carga.

10 Esto es, se queda aclarado que el éster de ácido disulfónico representado por la fórmula general [1'] experimenta descomposición reductora con una cantidad pequeña de consumo de carga en comparación con los compuestos comparativos (compuestos de los Ejemplos de síntesis 1 a 5).

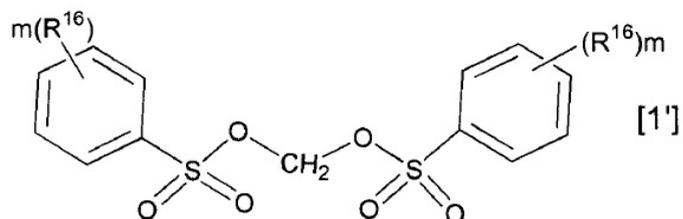
15 Mientras, como está claro por los resultados mostrados en la Fig. 1, en el segundo barrido, no se observó ni el pico de reducción (1,8 V) del aditivo ni el pico de reducción (0,4 V o menos) del electrolito, aunque los dos se observaron en el primer barrido. Por lo tanto, se encontró que una película pasiva (SEI: interfaz sólido electrolito) se formó durante la descomposición reductora del aditivo (el compuesto del Ejemplo 7) y la reducción del electrolito se suprimió.

20 Esto es, en relación al electrolito usando el éster de ácido disulfónico que sirve como el aditivo, según la presente invención, el aditivo experimenta descomposición reductora con una pequeña cantidad de consumo de carga y una película pasiva (SEI: interfaz sólido electrolito) se forma en el electrodo negativo cuando se compara con el electrolito que contiene el compuesto comparativo que tiene una estructura análoga a la estructura del éster descrito anteriormente y que sirve como el aditivo.

25 Como se describe anteriormente, en el caso donde el electrolito que contiene el éster de ácido disulfónico que sirve como un aditivo, según la presente invención, se usa para una batería secundaria de litio, una película pasiva estable (SEI: interfaz sólido electrolito) se genera con una pequeña cantidad de consumo de carga. Por consiguiente, puede proporcionarse una batería que muestra características de ciclo excelentes y, además, que tiene una pequeña capacidad irreversible y una gran capacidad de carga y descarga.

REIVINDICACIONES

1. Un éster de ácido disulfónico representado por la siguiente fórmula general [1'];



- 5 En donde, dos R¹⁶ representan independientemente un átomo de halógeno o un grupo fluoroalquilo C₁-C₃, y dos m representan independientemente un número entero de 1 a 5.
2. El uso del éster de ácido disulfónico según la reivindicación 1 como un aditivo para un electrolito de una batería secundaria de litio.
3. Una batería secundaria de litio que comprende un electrolito, en donde el electrolito contiene el éster de ácido disulfónico según la reivindicación 1 como un aditivo.
- 10

[Figura 1]

