

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 857**

51 Int. Cl.:

C01B 21/093 (2006.01)
C07C 303/40 (2006.01)
C07C 311/48 (2006.01)
C01B 21/092 (2006.01)
H01M 10/10 (2006.01)
C01B 21/086 (2006.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 8/1048 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2012 PCT/JP2012/051952**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12108284**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2012 E 12745294 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2674395**

54 Título: **Procedimiento para la producción de sal de amonio de fluorosulfonilimida**

30 Prioridad:

10.02.2011 JP 2011027563

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

28.02.2018

73 Titular/es:

**NIPPON SODA CO., LTD. (100.0%)
2-1 Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, 100-8165, JP**

72 Inventor/es:

**TSUBOKURA, SHIRO y
MARUYAMA, MICHIAKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 857 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

Procedimiento para la producción de sal de amonio de fluorosulfonilimida

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una sal de amonio de fluorosulfonilimida. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una sal de amonio de fluorosulfonilimida con buena eficacia y máxima eliminación de la contaminación de impurezas metálicas que degraden las propiedades de los electrolitos y similares.

Se reivindica prioridad en la solicitud de patente japonesa número 2011-027563, presentada el 10 de febrero de 2011.

10 Antecedentes

15 Las sales de fluorosulfonilimida son compuestos útiles en una amplia variedad de campos y se usan como electrolitos, como aditivos añadidos a los electrolitos de pilas de combustible y como compuestos selectivos que retiran electrones y similares (véase el documento 1 de patente). Pueden obtenerse sales de metales alcalinos de fluorosulfonilimida y varias sales de onio de fluorosulfonilimida mediante reacciones que utilizan un compuesto de metal alcalino o un compuesto de onio. Las sales de amonio de fluorosulfonilimida son útiles como compuestos intermedios de producción para sales de metales alcalinos de fluorosulfonilimida y sales de onio de fluorosulfonilimida distintas de las sales de amonio.

20 Se han propuesto diversos procedimientos para sintetizar sales de amonio de fluorosulfonilimida. Por ejemplo, el documento 1 no de patente describe un procedimiento para sintetizar una sal de amonio de la di(flurosulfonil)imida a partir de di(flurosulfonil)imida y amoniaco.

25 El documento 2 de patente describe un procedimiento para sintetizar una sal de onio de la bis(di(flurosulfonil)imida] haciendo reaccionar di(clorosulfonil)imida con un compuesto de onio para obtener una sal de onio de la clorosulfonilimida y haciendo reaccionar después esta sal de onio con un fluoruro que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos del grupo 11 al grupo 15 en los periodos cuarto a sexto (pero excluyendo arsénico y antimonio). Los ejemplos del fluoruro disponibles en el procedimiento de producción descrito en el documento 2 de patente incluyen fluoruro de cinc (ZnF_2), fluoruro de cobre (CuF_2) y fluoruro de bismuto (BiF_2). Estos compuestos son todas sustancias sólidas a temperatura normal.

30 Además, los documentos 2 y 3 no de patente describen un procedimiento para sintetizar directamente di(flurosulfonil)imidias a partir de di(clorosulfonil)imidias usando trifluoruro de arsénico (AsF_3) o trifluoruro de antimonio (SbF_3) como agente fluorante.

Documentos de la técnica relacionada

Documentos de patente

Documento 1 de patente: Traducción de la patente japonesa publicada número Hei 08-511274 de PCT

35 Documento 2 de patente internacional: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación número 2010-168308

Documentos no de patente

Documento 1 no de patente: Zeitschrift fuer Chemie (1987), 27(6), 227-8

Documento 2 no de patente: John K. Ruff y Max Lustig, Inorg. Synth., 11, 138 a 140 (1968)

Documento 3 no de patente: Jean'ne M. Shreeve et al., Inorg. Chem., 1998, 37(24), 6295 a 6303

40 La patente de EE. UU. 2002/0055045 A1 se refiere a ciertos materiales útiles como solutos electrolíticos.

La patente internacional WO 2010/010613 A1 se refiere a un método para producir sal de amonio de fluorosulfonilimida por fluoración del compuesto bis(clorosulfonil)imida con una sal de fluoruro como el fluoruro de amonio.

45 La patente japonesa JP 2010-168308 A describe un procedimiento para la preparación de una sal alcalina de la fluorosulfonilimida por la reacción de una sal de metal alcalino y una sal de onio de sal de fluorosulfonilimida.

Descripción de la invención**Problemas que tienen que resolverse por la invención**

5 La di(flurosulfonyl)imida disponible como material de partida en el procedimiento sintético descrito en el documento 1 no de patente puede obtenerse tratando y liberando una sal de di(flurosulfonyl)imida con un ácido fuerte. Sin embargo, como la propia di(flurosulfonyl)imida es un ácido fuerte, su producción industrial no es fácil. Aunque hay un procedimiento para sintetizar di(flurosulfonyl)imida usando una resina de intercambio iónico, sus etapas son complejas y el procedimiento no es adecuado para producción industrial.

En el procedimiento sintético descrito en el documento 2 de patente, como el elemento metálico derivado del fluoruro produce un deterioro de las propiedades de los electrolitos, el elemento metálico derivado del fluoruro debe retirarse. Para retirar completamente el elemento metálico, debe llevarse a cabo una operación compleja de refinado.

10 El AsF₃ disponible en el procedimiento sintético descrito en el documento 2 o 3 no de patente es comparativamente caro. Tanto el As como el Sb son elementos que presentan un alto nivel de toxicidad y por lo tanto la manejabilidad es problemática. En particular en el caso del procedimiento sintético usando AsF₃, se producen compuestos que son difíciles de separar del producto fijado como objetivo como subproductos. Como resultado, el procedimiento sintético descrito en los documentos 2 o 3 no de patente es inadecuado para producción industrial.

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir una sal de amonio de la fluorosulfonylimida con buena eficacia y máxima eliminación de la contaminación de impurezas metálicas que degraden las propiedades de los electrolitos y similares y también proporcionar un procedimiento para producir una sal de la fluorosulfonylimida que no contenga impurezas metálicas que degraden las propiedades de los electrolitos y similares a partir de la sal de amonio de fluorosulfonylimida.

Medios para resolver los problemas

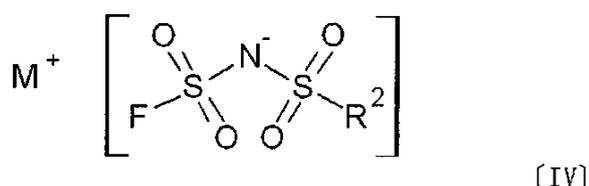
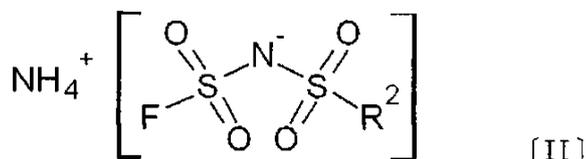
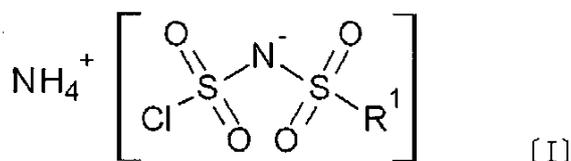
20 Los autores de la presente invención emprendieron exhaustivas investigaciones para conseguir el objeto anterior. Como resultado descubrieron que haciendo reaccionar una sal de amonio de la clorosulfonylimida específica con fluoruro de hidrógeno, podía sintetizarse una sal de amonio de fluorosulfonylimida de una manera industrialmente simple. Además, también descubrieron que haciendo reaccionar la sal de amonio de fluorosulfonylimida así obtenida con un compuesto de metal alcalino o similar, podía obtenerse una sal de metal alcalino de la fluorosulfonylimida o similar que no contuviera impurezas metálicas que degradaran las propiedades de los electrolitos y similares. La presente invención se completó sobre la base de estos hallazgos.

En otras palabras, la presente invención incluye el siguiente aspecto.

(1) Un procedimiento para producir una sal de la fluorosulfonylimida representada por la fórmula [IV], comprendiendo el procedimiento:

30 hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula [I] y fluoruro de hidrógeno para obtener una sal de amonio de fluorosulfonylimida representada por la fórmula [II] y

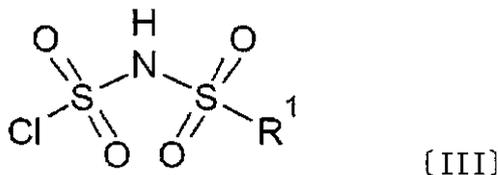
hacer reaccionar la sal de amonio de fluorosulfonylimida representada por la fórmula [II] con un hidróxido de metal alcalino y activar la reacción retirando amoníaco como subproducto a presión reducida:



en donde R¹ representa un átomo de flúor, un átomo de cloro o un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, R² representa un átomo de flúor o un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y M⁺ representa un catión de metal alcalino.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende, además:

- 5 hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula [III] con amoníaco o una sal del mismo para obtener el compuesto representado por la fórmula [I]:



en donde R¹ es como se definió anteriormente.

Efectos de la invención

- 10 La presente invención permite que se produzca una sal de amonio de fluorosulfonilimida de una manera industrialmente eficaz. Además, haciendo reaccionar la así obtenida sal de amonio de fluorosulfonilimida con un compuesto de metal alcalino o similar, se puede producir otra sal de la fluorosulfonilimida que no contiene impurezas metálicas que degraden las propiedades de los electrolitos y similares.

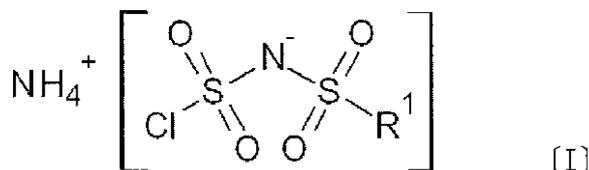
Realizaciones de la invención

- 15 En la siguiente descripción, a menos que se indique específicamente de otro modo, el término "fluorosulfonilimida" se refiere a di(fluorosulfonil)imida con dos grupos fluorosulfonilo y N-(fluorosulfonil)-N-(fluoroalquilsulfonil)imidias con un grupo fluorosulfonilo y un grupo fluoroalquilsulfonilo. Además, el término "clorosulfonilimida" se define de manera similar. El término "fluoroalquilo" ya mencionado describe un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono en el que se ha sustituido al menos un átomo de hidrógeno con un átomo de flúor y los ejemplos del mismo incluyen un grupo fluorometilo, un grupo difluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo fluoroetilo, un grupo difluoroetilo, un grupo trifluoroetilo y un grupo pentafluoroetilo.
- 20

(Procedimiento para producir compuesto [II])

El procedimiento para producir un compuesto [II] según la presente invención incluye una etapa de hacer reaccionar un compuesto [I] y fluoruro de hidrógeno.

- 25 El compuesto [I] disponible en la presente invención es un compuesto representado por la fórmula [I].



En la fórmula [I], R¹ representa un átomo de flúor, un átomo de cloro o un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. De estos, R¹ es preferiblemente un átomo de cloro.

- 30 El número de átomos de carbono que constituye el grupo fluoroalquilo para R¹ es de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2. Ejemplos del grupo fluoroalquilo incluyen un grupo fluorometilo, un grupo difluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo fluoroetilo, un grupo difluoroetilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo 3,3,3-trifluoropropilo, un grupo perfluoro-n-propilo, un grupo fluoropropilo, un grupo perfluoroisopropilo, un grupo fluorobutilo, un grupo 3,3,4,4,4-pentafluorobutilo, un grupo perfluoro-n-butilo, un grupo perfluoroisobutilo, un grupo perfluoro-t-butilo, un grupo perfluoro-sec-butilo, un grupo fluoropentilo, un grupo perfluoropentilo, un grupo perfluoroisopentilo, un grupo perfluoro-t-pentilo, un grupo fluorohexilo, un grupo perfluoro-n-hexilo y un grupo perfluoroisohexilo. Entre estos grupos, es preferible un grupo trifluorometilo, un grupo pentafluoroetilo o un grupo perfluoro-n-propilo y es más preferible un grupo trifluorometilo o un grupo pentafluoroetilo.
- 35

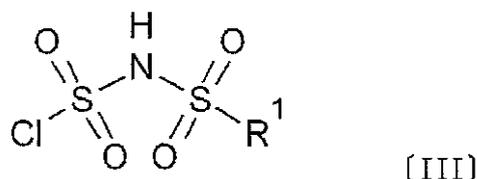
Ejemplos específicos del compuesto [I] incluyen N-(clorosulfonyl)-N-(fluorosulfonyl)imida de amonio, di(clorosulfonyl)imida de amonio, N-(clorosulfonyl)-N-(trifluorometilsulfonyl)imida de amonio, N-(clorosulfonyl)-N-(pentafluoroetilsulfonyl)imida de amonio y N-(clorosulfonyl)-N-(perfluoro-n-propilsulfonyl)imida de amonio.

5 No hay limitaciones particulares en el procedimiento usado para producir el compuesto [I]. Un procedimiento preferido para producir el compuesto [I] es un procedimiento que incluye hacer reaccionar un compuesto [III] con amoníaco o una sal del mismo.

Ejemplos de sales de amoníaco disponibles en la reacción de síntesis para el compuesto [I] incluyen haluros de amonio tales como cloruro de amonio, bromuro de amonio y yoduro de amonio.

El compuesto [III] es un compuesto representado por la fórmula [III].

10



En la fórmula [III], R¹ es igual al definido anteriormente en la fórmula [I].

Ejemplos específicos del compuesto [III] incluyen N-(clorosulfonyl)-N-(fluorosulfonyl)imida, di(clorosulfonyl)imida, N-(clorosulfonyl)-N-(trifluorometilsulfonyl)imida, N-(clorosulfonyl)-N-(pentafluoroetilsulfonyl)imida y N-(clorosulfonyl)-N-(perfluoro-n-propilsulfonyl)imida.

15

El compuesto [III] puede ser un material comercialmente disponible o puede sintetizarse, por ejemplo, usando el procedimiento descrito en Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, 631, 55 a 59. Por ejemplo, la di(clorosulfonyl)imida, que es un compuesto representado por la fórmula [III], puede obtenerse haciendo reaccionar isocianato de clorosulfonyl y ácido clorosulfónico (véase Chemisch Berichte 1964, 95, 849 a 850).

20

Además, pueden obtenerse N-(clorosulfonyl)-N-(fluoroalquilsulfonyl)imidias mediante una reacción entre isocianato de clorosulfonyl y un ácido fluoroalquilsulfónico o mediante una reacción entre un isocianato de fluoroalquilsulfonyl y ácido clorosulfónico.

25

La reacción entre el compuesto [III] y amoníaco o una sal del mismo puede llevarse a cabo mezclando los agentes reaccionantes, en un disolvente o en ausencia de un disolvente (por ejemplo, véase J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, 40, 2001 a 2003). La temperatura de reacción está preferiblemente en un intervalo de -40 °C a 200 °C y más preferiblemente de -20 °C a 100 °C. El tiempo de reacción varía dependiendo de la escala de reacción, pero es preferiblemente de 0,1 horas a 48 horas y más preferiblemente de 0,5 horas a 24 horas.

30

En la reacción entre el compuesto [III] y amoníaco o una sal del mismo, la cantidad usada del amoníaco o sal del mismo está preferiblemente en un intervalo de 1 mol a 5 moles y más preferiblemente de 1 mol a 2 moles, relativo a 1 mol del compuesto [III].

35

Ejemplos del disolvente incluyen disolventes apróticos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, γ -butirolactona, γ -valerolactona, dimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 4-metil-1,3-dioxolano, formiato de metilo, acetato de metilo, propionato de metilo, carbonato de dimetilo, metilcarbonato de etilo, carbonato de dietilo, sulfolano, 3-metilsulfolano, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metiloxazolidinona, valeritrilo, benzonitrilo, acetonitrilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, nitrometano, nitrobenzono, tolueno, clorobenceno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono y cloroformo. Desde el punto de vista de conseguir una manejabilidad superior durante el refinado, es preferible un disolvente de bajo punto de ebullición. Ejemplos de disolventes que tienen este tipo de propiedad preferida incluyen: acetonitrilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono y cloroformo.

40

Después de la terminación de la reacción de síntesis descrita anteriormente, puede usarse el compuesto [I] obtenido en el procedimiento para producir el compuesto [I] según la presente invención sin ningún refinado adicional o puede someterse a postratamiento y refinado usando métodos normales antes de usarse en el procedimiento para producir el compuesto [I] según la presente invención.

45

El fluoruro de hidrógeno disponible en la presente invención es el compuesto representado por la fórmula molecular HF. El fluoruro de hidrógeno es un gas o líquido incoloro y por lo tanto se puede transportar fácilmente al aparato de reacción mediante una tubería o similar.

Puede producirse fluoruro de hidrógeno por mezclamiento y calentamiento de fluorita (una mena mineral que contiene fluoruro de calcio CaF_2 como el principal componente) y ácido sulfúrico concentrado. Además, también se puede obtener fluoruro de hidrógeno haciendo reaccionar flúor F_2 con agua.

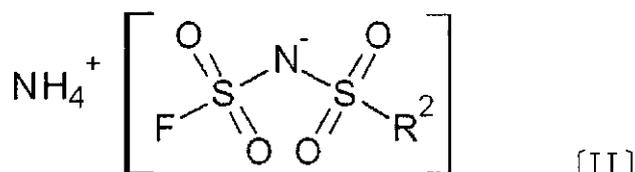
5 La cantidad de fluoruro de hidrógeno usada está preferiblemente en un intervalo de 1 mol a 20 moles, más preferiblemente de 1 mol a 10 moles y más preferiblemente aún de 1 mol a 5 moles, relativo a 1 mol del compuesto [I].

La reacción entre el compuesto [I] y fluoruro de hidrógeno puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico o en ausencia de un disolvente. No hay limitaciones particulares en los disolventes orgánicos disponibles en la reacción, siempre que no reduzcan la reacción de fluoración. Ejemplos del disolvente incluyen disolventes apróticos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, γ -butirolactona, γ -valerolactona, dimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 4-metil-1,3-dioxolano, formiato de metilo, acetato de metilo, propionato de metilo, carbonato de dimetilo, metilcarbonato de etilo, carbonato de dietilo, sulfolano, 3-metilsulfolano, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metiloxazolidinona, acetonitrilo, valeronitrilo, benzonitrilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, nitrometano, nitrobenzono, tolueno, clorobenceno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono y cloroformo. Desde el punto de vista de conseguir un progreso suave de la reacción de fluoración, es preferible el uso de un disolvente polar. Ejemplos de disolventes preferidos incluyen: acetonitrilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo y acetato de butilo.

El disolvente orgánico se deshidrata preferiblemente previamente a su uso. Si hay agua, entonces la di(clorosulfonyl)imida o la sal de amonio de la di(clorosulfonyl)imida se vuelve más susceptible de descomposición y por lo tanto hay una posibilidad de que pueda empeorar el rendimiento.

La temperatura de la reacción de fluoración se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con el estado de progreso de la reacción, pero está preferiblemente en un intervalo de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y más preferiblemente de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$. El tiempo requerido para la reacción varía dependiendo de la escala de reacción, pero es preferiblemente de 0,1 horas a 48 horas y más preferiblemente de 0,5 horas a 24 horas.

25 El compuesto [II] puede obtenerse por el procedimiento de producción según la presente invención.



En la fórmula [II], R^2 representa un átomo de flúor o un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo fluoroalquilo incluyen los mismos grupos que los mencionados anteriormente en la descripción de R^1 .

30 Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula [II] incluyen di(fluorosulfonyl)imida de amonio, N-(fluorosulfonyl)-N-(trifluorometilsulfonyl)imida de amonio, N-(fluorosulfonyl)-N-(pentafluoroetilsulfonyl)imida de amonio y N-(fluorosulfonyl)-N-(perfluoro-n-propilsulfonyl)imida de amonio. Entre estos se prefiere la di(fluorosulfonyl)imida de amonio.

35 El compuesto [II] es útil como compuesto intermedio para producir una sal de la fluorosulfonylimida representada por la fórmula [IV]. Además, el compuesto [II] obtenido de la manera descrita anteriormente también es útil como material para conductor de iones usado en la formación de celdas primarias, celdas secundarias tales como celda secundaria de litio (ion) y dispositivos electroquímicos tales como condensadores electrolíticos, condensadores eléctricos de doble capa, pilas de combustible, celdas solares y elementos electrocrómicos.

(Procedimiento para producir compuesto [IV])

40 El procedimiento para producir un compuesto [IV] según la presente invención incluye la etapa de hacer reaccionar el compuesto [II] obtenido usando el procedimiento de producción descrito anteriormente con un hidróxido de metal alcalino.

Esta reacción puede llevarse a cabo por mezclamiento, en presencia de disolvente, el compuesto [II] y al menos el hidróxido de metal alcalino.

45 Ejemplos de los hidróxidos de metal alcalino disponibles en la reacción incluyen los hidróxidos: LiOH , NaOH , KOH , RbOH y CsOH . Usando un hidróxido, se produce amoníaco como subproducto de la reacción y por lo tanto retirando este amoníaco a presión reducida, puede ajustarse el equilibrio a un estado que active la reacción.

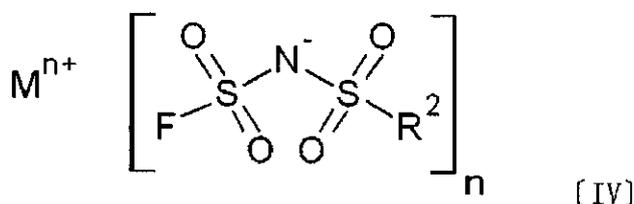
La cantidad del hidróxido de metal alcalino usado es preferiblemente de 1 mol a 10 moles y más preferiblemente de 1 mol a 5 moles, relativo a 1 mol del compuesto [II].

5 No hay limitaciones particulares en el disolvente orgánico disponible en la reacción. Ejemplos de disolventes preferidos incluyen disolventes apróticos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, γ -butirolactona, γ -valerolactona, dimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 4-metil-1,3-dioxolano, formiato de metilo, acetato de metilo, propionato de metilo, carbonato de dimetilo, metilcarbonato de etilo, carbonato de dietilo, sulfolano, 3-metilsulfolano, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metiloxazolidinona, acetonitrilo, valeronitrilo, benzonitrilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, nitrometano y nitrobenzeno. Entre estos disolventes, se puede usar acetonitrilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo y acetato de butilo tanto en la reacción entre el compuesto [I] y fluoruro de hidrógeno como en la reacción entre el compuesto [II] y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de metales alcalinos, compuestos de onio y compuestos de amina orgánica y por lo tanto no se requiere sustitución de disolvente y pueden llevarse a cabo las reacciones anteriores de manera consecutiva en el mismo disolvente, lo que es preferible.

15 No hay limitaciones particulares en la temperatura de la reacción anterior, pero la temperatura es preferiblemente de 0 °C a 200 °C y más preferiblemente de 10 °C a 100 °C. El tiempo requerido para la reacción varía dependiendo de la escala de reacción, pero es preferiblemente de 0,1 horas a 48 horas y más preferiblemente de 0,5 horas a 24 horas.

20 Cuando se usa un hidróxido alcalino, llevar a cabo la reacción a presión reducida permite que se produzca amoníaco como subproducto que se tiene que retirar, favoreciendo de ese modo el equilibrio y facilitando la síntesis del producto. Cuando la reacción se lleva a cabo a presión reducida, aunque no hay limitaciones particulares en la presión de la reacción, es preferible una presión en un intervalo de presión atmosférica a 1,3 Pa (0,01 torr) y es más preferible una presión a la que el disolvente pueda calentarse para hacerlo hervir a reflujo a una temperatura en un intervalo de 0 °C a 100 °C.

25 Llevando a cabo la reacción anterior, puede obtenerse el compuesto [IV].



En la fórmula [IV], M^{n+} representa un catión de metal alcalino o un catión onio (excluyendo NH_4^+), n corresponde a la valencia del catión de metal alcalino o catión onio (excluyendo NH_4^+) y es un número entero de 1 a 3 y R^2 es igual que se definió anteriormente en la fórmula [II].

30 Ejemplos de catión de metal alcalino incluyen catión litio, catión sodio, catión potasio, catión rubidio y catión cesio. De éstos es preferible un catión litio, un catión sodio o un catión potasio.

Ejemplos de catión onio (excluyendo NH_4^+) incluyen: catión fosfonio, catión oxonio, catión sulfonio, catión fluoronio, catión cloronio, catión bromonio, catión yodonio, catión selenonio, catión teluronio, catión arsonio, catión estibonio, catión bismutonio; catión iminio, catión diazenio, catión nitronio, catión diazonio, catión nitrosonio, dicatión hidrazonio, dicatión diazenio, dicatión diazonio, catión imidazolio, catión piridinio, catión amonio cuaternario, catión amonio terciario, catión amonio secundario, catión amonio primario, catión piperidinio, catión pirrolidinio, catión morfolinio, catión pirazolio, catión guanidinio, catión isouronio y catión isotiouronio.

El catión onio es preferiblemente un catión onio que tenga un grupo orgánico, es decir, un catión onio orgánico. Ejemplos del grupo orgánico incluyen grupos hidrocarbonados saturados o insaturados. El grupo hidrocarbonado saturado o insaturado puede ser lineal, ramificado o cíclico. El número de átomos de carbono que constituye el grupo hidrocarbonado saturado o insaturado es preferiblemente de 1 a 18 y más preferiblemente de 1 a 8. Ejemplos de átomos o grupos atómicos que constituyen el grupo orgánico incluyen preferiblemente: un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, grupo amino, grupo imino, grupo amido, grupo éter, grupo hidroxilo, grupo éster, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbamoilo, grupo ciano, grupo sulfona, grupo sulfuro, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno y átomo de azufre y más preferiblemente incluyen un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, grupo éter, grupo hidroxilo, grupo ciano y grupo sulfona. El grupo orgánico puede tener solo uno de estos átomos o grupos atómicos o puede tener al menos dos de los átomos o grupos atómicos. Cuando se unen al menos dos grupos orgánicos, pueden formarse enlaces entre las estructuras primarias de los grupos orgánicos, entre las estructuras primarias de los grupos orgánicos y un grupo atómico mencionado o entre grupos atómicos descritos anteriormente.

Ejemplos del catión onio con un grupo orgánico incluyen cationes imidazolio tales como catión 1,3-dimetilimidazolio, catión 1-etil-3-metilimidazolio, catión 1-propil-3-metilimidazolio, catión 1-butil-3-metilimidazolio, catión 1-pentil-3-metilimidazolio, catión 1-hexil-3-metilimidazolio, catión 1-heptil-3-metilimidazolio, catión 1-octil-3-metilimidazolio, catión 1-decil-3-metilimidazolio, catión 1-tetradecil-3-metilimidazolio, catión 1-hexadecil-3-metilimidazolio, catión 1-octadecil-3-metilimidazolio, catión 1-alil-3-etilimidazolio, catión 1-alil-3-butilimidazolio, catión 1,3-dialilimidazolio, catión 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, catión 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, catión 1-hexil-2,3-metilimidazolio y catión 1-hexadecil-2,3-metilimidazolio;

cationes piridinio tales como catión 1-etilpiridinio, catión 1-butilpiridinio, catión 1-hexilpiridinio, catión 1-octilpiridinio, catión 1-etil-3-metilpiridinio, catión 1-etil-3-hidroximetilpiridinio, catión 1-butil-3-metilpiridinio, catión 1-butil-4-metilpiridinio, catión 1-octil-4-metilpiridinio, catión 1-butil-3,4-dimetilpiridinio y catión 1-butil-3,5-dimetilpiridinio;

cationes amonio cuaternario tales como catión tetrametilamonio, catión tetraetilamonio, catión tetrapropilamonio, catión tetrabutilamonio, catión tetraheptilamonio, catión tetrahexilamonio, catión tetraoctilamonio, catión trietilmetilamonio, catión propil trimetilamonio, catión dietil-2-metoxietil metilamonio, catión metil trioctilamonio, catión ciclohexil trimetilamonio, catión 2-hidroxietil trimetilamonio, catión trimetil fenilamonio, catión bencil trimetilamonio, catión bencil tributilamonio, catión bencil trietilamonio, catión dimetil diestearilamonio, catión dialil dimetilamonio, catión 2-metoxietoximetil trimetilamonio y catión tetraquis(pentafluoroetil)amonio;

cationes amonio terciario tales como catión trimetilamonio, catión trietilamonio, catión tributilamonio, catión dietilmetilamonio, catión dimetil etilamonio, catión dibutil metilamonio y catión 4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano; cationes amonio secundario tales como catión dimetilamonio, catión dietilamonio y catión dibutilamonio; cationes amonio primario tales como catión metilamonio, catión etilamonio, catión butilamonio, catión hexilamonio y catión octilamonio;

cationes amonio orgánicos tales como catión N-metoxitrimetilamonio, catión N-etoxitrimetilamonio y catión N-propoxitrimetilamonio; cationes piperidinio tales como catión 1-propil-1-metilpiperidinio y catión 1-(2-metoxietil)-1-metilpiperidinio; cationes pirrolidinio tales como catión 1-propil-1-metilpirrolidinio, catión 1-butil-1-metilpirrolidinio, catión 1-hexil-1-metilpirrolidinio y catión 1-octil-1-metilpirrolidinio; cationes morfolinio tales como catión 4-propil-4-metilmorfolinio y catión 4-(2-metoxietil)-4-metilmorfolinio; cationes pirazolio tales como catión 2-etil-1,3,5-trimetilpirazolio, catión 2-propil-1,3,5-trimetilpirazolio, catión 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio y catión 2-hexil-1,3,5-trimetilpirazolio;

cationes guanidinio tales como catión 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio; cationes sulfonio tales como catión trimetilsulfonio; cationes fosfonio tales como catión trihexiltetradecilfosfonio; cationes isouronio tales como catión 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio y cationes isotiouronio tales como catión 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio.

Entre estos, son preferibles cationes imidazolio tales como catión 1,3-dimetilimidazolio, catión 1-etil-3-metilimidazolio, catión 1-butil-3-metilimidazolio, catión 1-hexil-3-metilimidazolio, catión 1-octil-3-metilimidazolio, catión 1-alil-3-etilimidazolio, catión 1-alil-3-butilimidazolio, catión 1,3-dialilimidazolio, catión 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, catión 1-butil-2,3-dimetilimidazolio y catión 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio y cationes amonio orgánicos tales como catión propil trimetilamonio, catión dietil-2-metoxietil metilamonio, catión metil trioctilamonio, catión ciclohexil trimetilamonio, catión 2-hidroxietil trimetilamonio, catión trimetilamonio, catión trietilamonio, catión tributilamonio y catión 4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano. Entre estos, son más preferibles los cationes que no contienen elementos metálicos que degraden las propiedades de los electrolitos y similares, tales como cationes amonio terciarios, específicamente, catión trimetilamonio, catión trietilamonio y catión tributilamonio como catión onio.

Ejemplos específicos del compuesto [IV] incluyen di(flurosulfonil)imida de litio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de litio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de litio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de litio; di(flurosulfonil)imida de potasio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de potasio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de potasio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de potasio; di(flurosulfonil)imida de sodio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de sodio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de sodio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de sodio;

di(flurosulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio; di(flurosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio; di(flurosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio; di(flurosulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio;

5 di(flurosulfonil)imida de 4-propil-4-metilmofolinio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 4-propil-4-metilmofolinio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 4-propil-4-metilmofolinio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 4-propil-4-metilmofolinio; di(flurosulfonil)imida de 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio;

10 di(flurosulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio; di(flurosulfonil)imida de trimetilsulfonio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de trimetilsulfonio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de trimetilsulfonio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de trimetilsulfonio; di(flurosulfonil)imida de trihexil tetradecilfosfonio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil tetradecilfosfonio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de trihexil tetradecilfosfonio;

15 di(flurosulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio; di(flurosulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio.

20

El compuesto [IV] obtenido de acuerdo con el procedimiento de producción de la presente invención contiene una cantidad menor de contaminación por impurezas metálicas que degradan las propiedades de los electrolitos y similares cuando se compara con compuestos obtenidos por procedimientos convencionales y pueden usarse por lo tanto de manera favorable como material para un conductor de iones usado en la formación de celdas primarias, celdas secundarias tales como celda secundaria de ion litio y dispositivos electroquímicos tales como condensadores electrolíticos, condensadores eléctricos de doble capa, pilas de combustible, celdas solares y elementos electrocrómicos.

25

EJEMPLOS

30 La presente invención se describe a continuación con más detalle basándose en una serie de ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada de ningún modo por los siguientes ejemplos y pueden hacerse por supuesto los cambios apropiados mientras se ajuste aún al fin de la presente invención y se considera que todos esos cambios se incluyen dentro del alcance técnico de la presente invención.

Los ejemplos marcados con un asterisco () no están dentro del alcance de las reivindicaciones.*

Ejemplo de síntesis 1*

35 Se cargó un recipiente de reacción de 500 ml provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo con 123,9 g (1,10 mol) de ácido clorosulfónico (ClSO_3H) y 98,1 g (0,70 mol) de isocianato de clorosulfonilo. La temperatura de este líquido mezclado se elevó a 130 °C con agitación durante un periodo de 2,5 horas y se llevó a cabo reacción a esta temperatura durante 9 horas. Después de la terminación de la reacción, se llevó a cabo una destilación a presión reducida y se recogió una fracción a 98,5 °C a 101 °C / 560 Pa (4,2 torr). Se obtuvo di(clorosulfonil)imida como un líquido transparente incoloro en una cantidad de 77,9 g (0,36 mol).

40

Ejemplo 1

(Síntesis de di(clorosulfonil)imida de amonio)

45 Se cargó un recipiente de reacción con 21,4 g (100 mmol) de la di(clorosulfonil)imida obtenida en el ejemplo de síntesis 1. Después, se añadieron 100 ml de acetonitrilo y 5,4 g (100 mmol) de cloruro de amonio al recipiente y se llevó a cabo una reacción a de 23 °C a 26 °C durante 1,5 horas con agitación constante. Después de la terminación de la reacción, se retiró el sólido por filtración y se lavó con acetonitrilo. Se retiró el disolvente de la fase orgánica obtenida por destilación a presión reducida y se obtuvieron 25,4 g de una sustancia oleosa amarilla.

(Síntesis de di(flurosulfonil)imida de amonio)

50 Se cargó un recipiente de reacción a -20 °C, con 5,2 ml (240 mmol) de fluoruro de hidrógeno anhidro y 30 ml de acetonitrilo. A esto se añadió, durante un periodo de 6 minutos, una disolución de 30 ml de acetonitrilo de 15,3 g de la di(clorosulfonil)imida de amonio sintetizada anteriormente. Después de la terminación de la adición, se elevó la temperatura a 80 °C durante un periodo de 1,5 horas y después se llevó a cabo una reacción con reflujo a, de 80 °C a 84 °C, durante 2,5 horas. Después de la terminación de la reacción, se enfrió la temperatura a temperatura ambiente y se descargó el fluoruro de hidrógeno por burbujeo de nitrógeno. Después se añadieron acetato de etilo y agua al recipiente y después se llevó a cabo una neutralización con hidrogenocarbonato de amonio. Se retiró el

55

sólido por filtración. Con posterioridad, se separó la fase orgánica. Se extrajo 3 veces la fase acuosa con acetato de etilo. Se combinaron las fases orgánicas obtenidas en las operaciones de extracción y se lavó la fase orgánica combinada con agua. Se retiró después el disolvente por destilación a presión reducida. Se analizó la sustancia así obtenida por RMN de ^{19}F . Se midieron las áreas de los picos en el gráfico del análisis y se cuantificó la tasa de sustitución de cloro a flúor. Se obtuvo di(flurosulfonyl)imida de amonio en una cantidad de 10,5 g (53,4 mmol).

Ejemplo 2

(Síntesis de di(flurosulfonyl)imida de potasio)

Se cargó un recipiente de reacción con 6,2 g (23,5 mmol) de di(flurosulfonyl)imida de amonio, 47 ml de acetato de butilo y una disolución acuosa al 20 % que contenía 16,5 g (58,8 mmol) de hidróxido de potasio y se calentó para hacer hervir a reflujo la mezcla a presión reducida a 8,7 kPa (65 torr) y a 37 °C durante una hora. Después se enfrió el líquido de reacción a 25 °C.

Con posterioridad, se llevó a cabo una separación líquido-líquido y se extrajo 3 veces la fase acuosa con 24 ml de acetato de butilo. Se combinaron las fases orgánicas obtenidas en las operaciones de extracción y se retiró después el disolvente de la fase orgánica por destilación a presión reducida. Después, se añadieron 39 ml de cloruro de metileno y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 30 minutos. Con posterioridad, se recogieron los cristales por filtración. Se lavaron los cristales así obtenidos con 39 ml de cloruro de metileno y se secaron después a temperatura ambiente a presión reducida. Se obtuvo di(flurosulfonyl)imida de potasio en una cantidad de 4,6 g. Los resultados del análisis cuantitativo por cromatografía catiónica revelaron que el producto completo estaba constituido por la sal de potasio y no contenía iones amonio.

Ejemplo 3

(Síntesis de di(flurosulfonyl)imida de litio)

Se añadieron a 9,8 g (49,6 mmol) de di(flurosulfonyl)imida de amonio 99 ml de acetato de butilo, 6,2 g (148,8 mmol) de hidróxido de litio monohidratado y 37 ml de agua y se calentó para hacer hervir a reflujo la mezcla a presión reducida a 8,7 kPa (65 torr) y a 37°C durante una hora. Después se enfrió el líquido de reacción a 25 °C. Con posterioridad, se llevó a cabo una separación líquido-líquido y se extrajo 3 veces la fase acuosa con 50 ml de acetato de butilo. Se combinaron las fases orgánicas obtenidas en las operaciones de extracción y se lavó después con 3 ml de agua. Con posterioridad, se retiró el disolvente por destilación a presión reducida. Después, se añadieron 50 ml de cloruro de metileno y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 19 horas. Con posterioridad, se recogieron los cristales por filtración. Se lavaron los cristales así obtenidos con 50 ml de cloruro de metileno y se secaron después a temperatura ambiente a presión reducida. Se obtuvo di(flurosulfonyl)imida de litio en una cantidad de 4,5 g. Los resultados de análisis cuantitativo por cromatografía catiónica revelaron que el producto completo estaba constituido por la sal de litio y no contenía iones amonio.

Ejemplo 4

(Síntesis de di(flurosulfonyl)imida de sodio)

A 4,9 g (24,7 mmol) de di(flurosulfonyl)imida de amonio se añadieron 49 ml de acetato de butilo y una disolución acuosa al 20 % que contenía 12,4 g (61,8 mmol) de hidróxido de sodio y se calentó para hacer hervir a reflujo la mezcla a presión reducida a 8,7 kPa (65 torr) y a 37 °C durante una hora. Después se enfrió el líquido de reacción a 25 °C. Con posterioridad, se llevó a cabo una separación líquido-líquido y se extrajo 3 veces la fase acuosa con 25 ml de acetato de butilo. Se combinaron las fases orgánicas obtenidas en las operaciones de extracción y se retiró después el disolvente de la fase orgánica por destilación a presión reducida. Después, se añadieron 41 ml de cloruro de metileno y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 15 minutos. Con posterioridad, se recogieron los cristales por filtración. Los cristales así obtenidos se lavaron con 20 ml de cloruro de metileno y se secaron después a temperatura ambiente a presión reducida. Se obtuvo di(flurosulfonyl)imida de sodio en una cantidad de 3,5 g. Los resultados de análisis cuantitativo por cromatografía catiónica revelaron que el producto completo estaba constituido por la sal de sodio y no contenía iones amonio.

Ejemplo 5*

(Síntesis de di(flurosulfonyl)imida de trietilamonio)

Se añadieron a un embudo de separación 0,88 g (4,46 mmol) de di(flurosulfonyl)imida de amonio, 10 ml de acetato de butilo, 1,38 g (10,00 mmol) de hidrocloreuro de trietilamina y 1 ml de agua y se mezclaron cuidadosamente los componentes.

Con posterioridad, se llevó a cabo una separación líquido-líquido y se extrajo 4 veces la fase orgánica con 1 ml de agua. Se retiró después el disolvente por destilación a presión reducida, proporcionando 1,02 g de di(flurosulfonyl)imida de trietilamonio. Los resultados de mediciones de RMN de ^1H confirmaron que se había producido la sal de trietilamonio.

Aplicabilidad industrial

Según la presente invención, se pueden producir sales de amonio de fluorosulfonilimida de una manera industrialmente eficaz. Además, haciendo reaccionar la sal de amonio de fluorosulfonilimida así obtenida con un compuesto de metal alcalino o similar, se puede producir otra sal de fluorosulfonilimida que no contenga impurezas metálicas que degraden las propiedades de los electrolitos y similares.

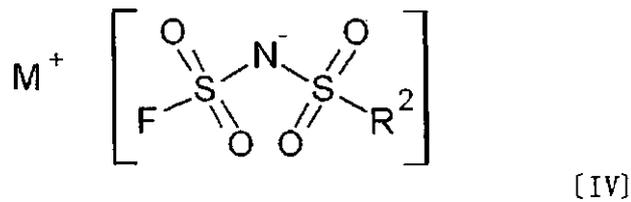
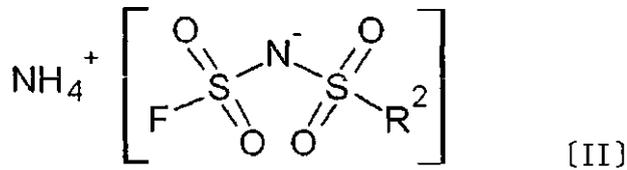
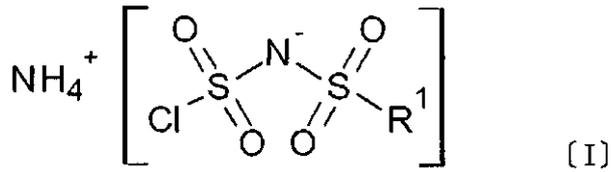
5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una sal de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [IV], comprendiendo el procedimiento:

5 hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula [I] y fluoruro de hidrógeno para obtener una sal de amonio de la fluorosulfonilimida representada por la fórmula [II] y

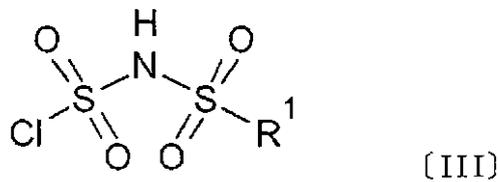
hacer reaccionar la sal de amonio de la fluorosulfonilimida representada por la fórmula [II] con un hidróxido de metal alcalino y activar la reacción retirando amoníaco como subproducto a presión reducida:



10 en donde R¹ representa un átomo de flúor, un átomo de cloro o un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, R² representa un átomo de flúor o un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y M⁺ representa un catión de metal alcalino.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, además:

15 hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula [III] con amoníaco o una sal del mismo para obtener el compuesto representado por la fórmula [I]:



en donde R¹ es como se definió en la reivindicación 1.