

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 897**

51 Int. Cl.:

C01B 21/086 (2006.01)

C07C 303/40 (2006.01)

C07C 311/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2014 PCT/JP2014/055622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14148258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2014 E 14768419 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2977349**

54 Título: **Método para producir sal de metal alcalino de disulfonilamina**

30 Prioridad:

18.03.2013 JP 2013055571

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

29.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAEKAWA HIDEKI;
YASUHARA MASAMICHI y
HAYASHI KEN-ICHI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 897 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

Método para producir sal de metal alcalino de disulfonilamina

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir una sal de metal alcalino de disulfonilamina. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método para producir una sal de metal alcalino de disulfonilamina de alta pureza con un historial de baja temperatura a un bajo coste.

Se reivindica la prioridad en la Solicitud de Patente Japonesa núm. 2013-055571, presentada el 18 de marzo de 2013.

Antecedentes de la invención

10 Las sales de metal alcalino de disulfonilamina son compuestos que son útiles como electrolitos para células secundarias o como aditivos para añadir a los electrolitos de células secundarias (Documento de Patente 1). Además, se sabe que reducir la cantidad de impurezas en el electrolito de una célula secundaria tiene un efecto favorable en la capacidad de descarga y la eficiencia corriente de carga y descarga de la célula secundaria (Documento no de Patente 1). Por consiguiente, el desarrollo de métodos para producir sales de metal alcalino de disulfonilamina con alta pureza se está persiguiendo actualmente.

15 Por ejemplo, el Documento de Patente 2 propone un método para producir una sal de disulfonilamina de alta pureza en que después de la reacción de fluorado de bis(clorosulfonil)amina, la disolución de reacción se pone en contacto con una disolución alcalina acuosa para eliminar impurezas.

20 El Documento de Patente 3 propone un método para producir una sal de metal alcalino de disulfonilamina que incluye una etapa de concentración de una disolución de la sal de metal alcalino de disulfonilamina mientras se burbujea un gas a través de la disolución de reacción que contiene la sal de metal alcalino de disulfonilamina, y/o una etapa de concentración de una disolución de la sal de metal alcalino de disulfonilamina por destilación de película fina.

25 El Documento de Patente 4 propone un método para producir una sal de metal alcalino de bis(fluorosulfonil)amina haciendo reaccionar una sal de amonio de bis(clorosulfonil)amina con fluoruro de hidrógeno para obtener una sal de amonio de bis(fluorosulfonil)amina, y después hacer reaccionar un compuesto de metal alcalino o similar con la sal de amonio de bis(fluorosulfonil)amina obtenida.

Bibliografía de la técnica anterior

Documentos de Patente

Documento de Patente 1: JP H08-511274 A

Documento de Patente 2: WO 2011/065502

30 Documento de Patente 3: WO2011/149095

Documento de Patente 4: WO2012/108284

Documentos no de Patente

35 Documento no de Patente 1: Yoshiharu Matsuda et al., Effects of Electrolyte Imide Salt Purity on Negative Electrode Charge-Discharge Characteristics in Lithium Secondary Cells, Registros de la 68ª conferencia de la Sociedad Electroquímica de Japón, 25 de marzo de 2001, página 232.

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

40 En los métodos descritos en los Documentos de Patente 2 y 4, una sal de metal alcalino de disulfonilamina de alta pureza es a veces inalcanzable. El método descrito en el Documento de Patente 3 necesita un equipo especial, e incluye un historial a alta temperatura durante la destilación en película fina, y por lo tanto los costes de producción tienden a ser altos.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir una sal de metal alcalino de disulfonilamina de alta pureza con un historial de baja temperatura y a bajo coste.

Medios para resolver los problemas

45 Como resultado de una considerable investigación que aspiraba a alcanzar el objeto anterior, los inventores de la presente invención fueron capaces de completar la presente invención, que incluye los aspectos descritos a continuación.

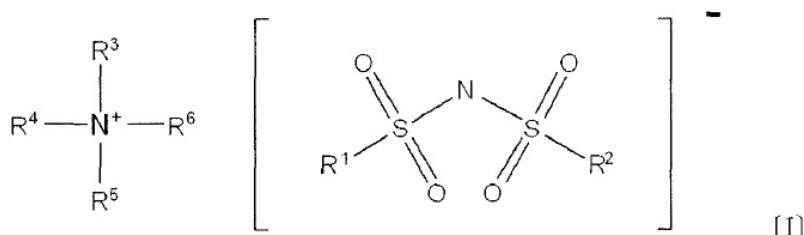
[1] Un método para producir una sal de metal alcalino de disulfonilamina, que incluye:

Una etapa de sometimiento de una sal de onio de disulfonilamina representada por la fórmula [I] a una reacción de intercambio catiónico en un acetato de isopropilo, produciendo así una sal de metal alcalino de disulfonilamina representada por la fórmula [II] (en adelante denominada a veces como la sal de metal alcalino de disulfonilamina [II]),

5

y una etapa de filtrado de la disolución de disolvente orgánico que contiene la sal de metal alcalino de disulfonilamina a través de un filtro que tiene un tamaño de retención de partícula de 0,1 a 10 μm para obtener un filtrado; una etapa de concentración del filtrado a una temperatura de 0°C o superior pero menos que 50°C; y después de la etapa de concentración, una etapa de precipitación de la sal de metal alcalino de disulfonilamina.

10 [Fórmula química 1]

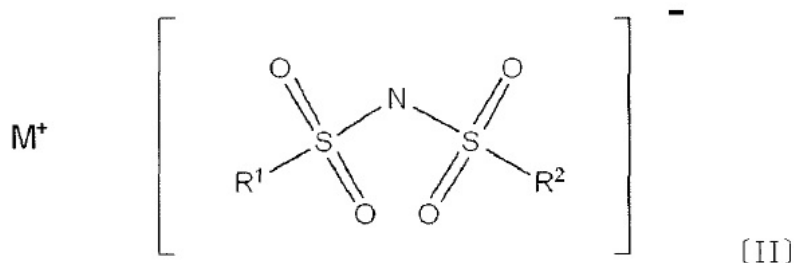


En la fórmula [I], cada uno de R¹ y R² representa independientemente un átomo de flúor.

Cada uno de R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alcoxilquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y dos grupos entre R³, R⁴, R⁵ y R⁶ pueden combinarse para formar un anillo de 5 a 8 miembros en que el átomo de nitrógeno al que los grupos están unidos funciona como uno de los átomos anulares.

15

[Fórmula química 2]



En la fórmula [II], M⁺ representa un catión de metal alcalino, y R¹ y R² son como se definen en la fórmula [I].

20 [2] El método descrito en [1], en donde el filtro es un filtro de membrana.

[3]

[7] El método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que incluye además, después de la etapa de realización de la reacción de intercambio catiónico y antes de la etapa de filtrado, una etapa de eliminación de cationes onio de la disolución de disolvente orgánico lavando la disolución de disolvente orgánico con agua.

25 [8]

Efectos de la invención

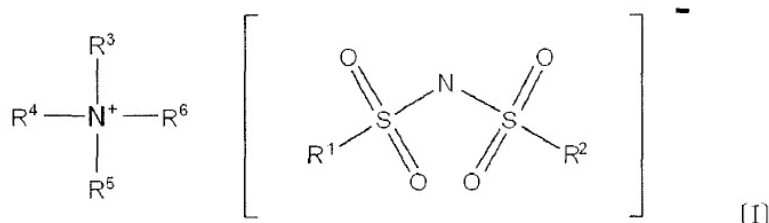
Según la presente invención, puede producirse una sal de metal alcalino de disulfonilamina de alta pureza con un historial de baja temperatura y a bajo coste.

Mejor modo para realizar la invención

30 El método para producir una sal de metal alcalino de disulfonilamina según la presente invención incluye una etapa de sometimiento de una sal de onio de disulfonilamina a una reacción de intercambio de cationes en un disolvente orgánico, produciendo así una sal de metal alcalino de disulfonilamina [II], y una etapa de filtrado de la disolución de disolvente orgánico que contiene la sal de metal alcalino de disulfonilamina a través de un filtro para obtener un filtrado.

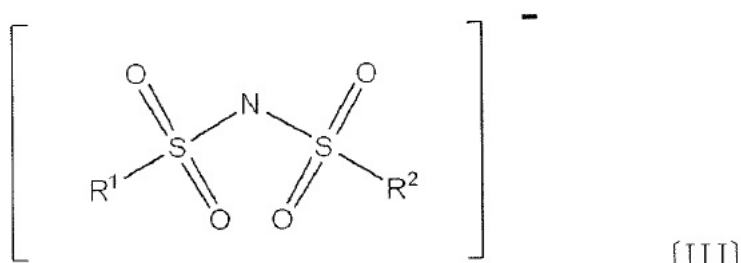
La sal de onio de disulfonilamina usada en la actual invención es un compuesto representado por la fórmula [I] (en adelante denominada a veces como la sal de onio de disulfonilamina [I]).

[Fórmula química 3]

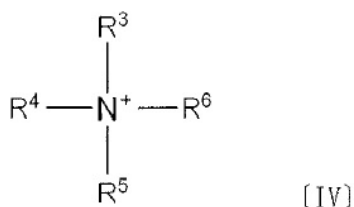


- 5 La sal de onio de disulfonilamina [I] es una sal formada a partir de un anión de disulfonilamina representado por la fórmula [III] (en adelante denominado a veces como el anión de disulfonilamina [III]) y un catión onio representado por la fórmula [IV] (en adelante denominado a veces como el catión onio [IV]).

[Fórmula química 4]



- 10 [Fórmula química 5]



En la fórmula [III], cada uno de R¹ y R² representa de forma independiente un átomo de flúor.

- 15 En la fórmula [IV], cada uno de R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representa de forma independiente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alcoxilquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y dos grupos entre R³, R⁴, R⁵ y R⁶ pueden combinarse para formar un anillo de 5 a 8 miembros en que el átomo de nitrógeno al que los grupos están unidos funciona como uno de los átomos anulares.

- 20 En la fórmula [IV], el número de átomos de carbono que constituyen el grupo alquilo de R³, R⁴, R⁵ y R⁶ es típicamente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente 1 o 2. Ejemplos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo t-butilo, grupo pentilo, grupo isopentilo, grupo t-pentilo, grupo hexilo y grupo isohexilo. Entre estos grupos, es preferible un grupo metilo, grupo etilo o grupo propilo.

- 25 En la fórmula [IV], el número de átomos de carbono que constituyen el grupo alcoxilquilo de R³, R⁴, R⁵ o R⁶ es típicamente de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4, y más preferiblemente 2 o 3. Ejemplos del grupo alcoxilquilo incluyen un grupo metoximetilo, grupo etoximetilo, grupo isopropoximetilo, grupo t-butoximetilo, grupo propoximetilo, grupo butoximetilo, grupo 2-metoxietilo, grupo 2-etoxietilo, grupo 2-isopropoxietilo, grupo 2-metoxipropilo, grupo 2-t-butoxietilo y grupo 2-propoxietilo. Entre estos grupos, es preferible un grupo metoximetilo, grupo etoximetilo o grupo etoxietilo.

- 30 Ejemplos específicos del catión onio [IV] incluyen un catión amonio, catión dimetilamonio, catión trimetilamonio, catión tetrametilamonio, catión dietilamonio, catión trietilamonio, catión tetraetilamonio, catión tetrabutilamonio, catión pirrolidinio, catión piperidinio, catión 4-morfolinio, catión 1,1-dimetilpirrolidinio, catión 1,1-dimetilpiperidinio, catión 1-

etil-1-metilpirrolidinio, catión 1-etil-1-metilpiperidinio, catión 1-metil-1-propilpirrolidinio, catión 1-metil-1-propilpiperidinio, catión 1-(metoximetil)-1-metilpirrolidinio y catión 1-(metoximetil)-1-metilpiperidinio. Entre estos, es preferible un catión amonio en que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son todos átomos de hidrógeno.

- 5 En la sal de onio de disulfonilamina [I], no hay limitaciones particulares en la relación molar entre el anión de disulfonilamina [III] y el catión onio [IV]. Debido a que el anión de disulfonilamina [III] es un anión monovalente y el catión onio [IV] es un catión monovalente, la relación molar es normalmente 1:1.

No hay limitaciones particulares en el método usado para obtener la sal de onio de disulfonilamina [I]. La sal de onio de disulfonilamina [I] puede ser un producto disponible comercialmente, o puede producirse usando un método conocido tal como el descrito en el documento JP 2010-168249 A.

- 10 Ejemplos específicos de la sal de onio de disulfonilamina [I] incluyen bis(fluorosulfonil)amina de amonio, bis(fluorosulfonil)amina de dimetilamonio, bis(fluorosulfonil)amina de trimetilamonio, bis(fluorosulfonil)amina de tetrametilamonio, bis(fluorosulfonil)amina de dietilamonio, bis(fluorosulfonil)amina de trietilamonio, bis(fluorosulfonil)amina de tetraetilamonio, bis(fluorosulfonil)amina de tetrabutilamonio, bis(fluorosulfonil)amina de pirrolidinio, bis(fluorosulfonil)amina de piperidinio, bis(fluorosulfonil)amina de 4-morfolinio, bis(fluorosulfonil)amina de 1,1-dimetilpirrolidinio, bis(fluorosulfonil)amina de 1,1-dimetilpiperidinio, bis(fluorosulfonil)amina de 1-etil-1-metilpirrolidinio, bis(fluorosulfonil)amina de 1-etil-1-metilpiperidinio, bis(fluorosulfonil)amina de 1-metil-1-propilpirrolidinio, bis(fluorosulfonil)amina de 1-metil-1-propilpiperidinio, bis(fluorosulfonil)amina de 1-(metoximetil)-1-metilpirrolidinio, bis(fluorosulfonil)amina de 1-(metoximetil)-1-metilpiperidinio. Entre estas sales, es preferible la bis(fluorosulfonil)amina de amonio.

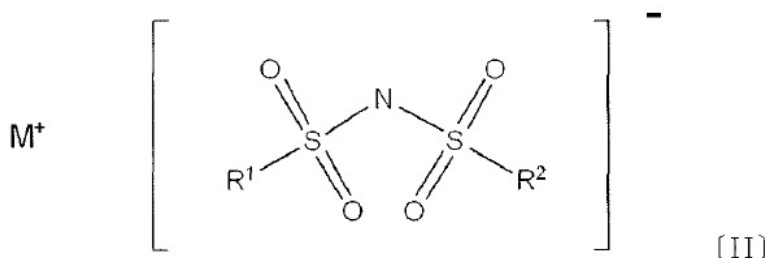
- 20 En la presente invención, un compuesto de metal alcalino se usa en la reacción de intercambio catiónico. Ejemplos del compuesto de metal alcalino incluyen hidróxidos tales como LiOH, NaOH, KOH, RbOH y CsOH, carbonatos tales como Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃ y Cs₂CO₃, carbonatos de hidrógeno tales como LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, RbHCO₃ y CsHCO₃, cloruros tales como LiCl, NaCl, KCl, RbCl y CsCl, bromuros tales como LiBr, NaBr, KBr, RbBr y CsBr, fluoruros tales como LiF, NaF, KF, RbF y CsF, compuestos alcóxido tales como CH₃OLi, EtOLi y t-BuONa, hidruros tales como NaH, KH y LiH, y compuestos de alquil-litio tales como i-Pr₂NLi, EtLi, BuLi y t-BuLi (en donde Et representa un grupo etilo, Pr representa un grupo propilo y Bu representa un grupo butilo). De estos compuestos, es preferible un hidróxido tal como LiOH, NaOH, KOH, RbOH o CsOH.

La cantidad usada del compuesto de metal alcalino es preferiblemente de 1 mol a 10 moles, y más preferiblemente de 1 mol a 5 moles, por 1 mol de la sal de onio de disulfonilamina [I].

- 30 La reacción de intercambio catiónico puede realizarse, por ejemplo, mezclando la sal de onio de disulfonilamina [I] y el compuesto de metal alcalino en el disolvente orgánico. No hay limitaciones particulares en la temperatura durante la reacción de intercambio catiónico, aunque 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 la reacción, aunque es preferiblemente de 0,1 horas a 48 horas, y más preferible de 0,5 horas a 24 horas.

- 35 En la presente invención, esta etapa de realización de una reacción de intercambio catiónico convierte la sal de onio de disulfonilamina [I] en una sal de metal alcalino de disulfonilamina representada por la fórmula [II].

[Fórmula química 6]



- 40 En la fórmula [II], M⁺ representa un catión de metal alcalino, y R¹ y R² son como se definen en la fórmula [I]. La sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] es una sal formada a partir del anión de disulfonilamina [III] mencionado anteriormente y el catión de metal alcalino M⁺.

Ejemplos del catión de metal alcalino incluyen un catión de litio, catión de sodio, catión de potasio y catión de cesio.

- 45 En la sal de metal alcalino de disulfonilamina [II], no hay limitaciones particulares en la relación molar entre el anión de disulfonilamina [III] y el catión de metal alcalino M⁺. Debido a que el anión de disulfonilamina [III] es un anión monovalente y el catión de metal alcalino M⁺ es un catión monovalente, la relación molar es normalmente 1:1.

Ejemplos específicos de la sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] incluyen bis(fluorosulfonil)amina de litio y sodio, bis(fluorosulfonil)amina de potasio, bis(fluorosulfonil)amina de potasio y cesio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)amina de cesio, y N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)amina de cesio.

5 En el método de producción de la presente invención, antes de la etapa de filtrado descrita a continuación, la disolución de disolvente orgánico que contiene la sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] obtenida como resultado de la reacción de intercambio catiónico anterior se lava preferiblemente con agua para eliminar los cationes onio de la disolución de disolvente orgánico. No hay limitaciones particulares en el método de lavado, y por ejemplo el lavado puede realizarse añadiendo agua a la disolución de disolvente orgánico, realizando una mezcla completa, dejando estar el líquido mezclado y separar en una fase de disolvente orgánico y una fase acuosa, y después separando y eliminando la fase acuosa. Esta operación de extracción puede realizarse usando un método por lotes o un método continuo.

15 Posteriormente, en el método de producción de la presente invención, la disolución de disolvente orgánico que contiene la sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] se filtra a través de un filtro. La disolución de disolvente orgánico puede ser la disolución obtenida inmediatamente después de la reacción de intercambio catiónico, la disolución obtenida después de la extracción con agua, o una disolución obtenida usando un método convencional para ajustar la concentración de cualquiera de estas disoluciones a una concentración descrita a continuación.

20 Ejemplos del filtro usado en la presente invención incluyen un papel de filtro plano, dedal de extracción, filtro en cartucho, filtro en cápsula, filtro de membrana, filtro de membrana hueca, filtro de membrana plisado, o un filtro envasado con un medio de filtrado tal como una tela no tejida, celulosa, carbono activo o tierra de diatomeas. Entre estos, es preferible un filtro de membrana. El medio de filtrado del filtro de membrana, filtro de membrana hueca o filtro de membrana plisado está compuesto preferiblemente por una poliolefina tal como polietileno o polipropileno de ultra alta densidad, o fluororesina tal como PTFE, nailon, una resina de celulosa, fibra de vidrio, fibra de acero inoxidable, fibra de sílice, un policarbonato, algodón, una sulfona de poliéter, o un acetato de celulosa o similares. Además, el filtro puede contener también un material de intercambio iónico tal como una resina de intercambio catiónico, o un regulador de carga de cationes que genera un potencial zeta en la disolución de disolvente orgánico que se filtra.

25 El filtro usado en el método de producción de la presente invención tiene un tamaño de retención de partícula que es preferiblemente de 0,1 a 10 μm , y más preferiblemente de 0,1 a 5 μm . Realizando el filtrado con un filtro que tiene un tamaño de retención de partícula en este tipo de intervalo, pueden eliminarse impurezas muy finas y puede obtenerse una sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] de alta pureza. Si el tamaño de retención de partícula es demasiado pequeño, entonces el filtro tiende a ser propenso a los bloqueos. En contraste, si el tamaño de retención de partícula es demasiado grande, entonces la capacidad de eliminar impurezas muy finas tiende a ser pobre.

30 En la presente invención, después de la etapa de filtrado descrita anteriormente, el filtrado se concentra a una temperatura de 0 a 50°C. La operación de concentración se realiza preferiblemente a presión reducida. Limitando la temperatura del líquido a 0 a 50°C durante el proceso de concentración, puede obtenerse una disolución de disolvente orgánico de una sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] de alta pureza que no contiene impurezas generadas como resultado de la degradación térmica. Después de la etapa de concentración, la sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] preferiblemente se precipita.

35 De esta manera, la sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] obtenida ejecutando el método de producción de la presente invención contiene cantidades dramáticamente reducidas de impurezas, y particularmente iones cloruro, iones fluoruro e iones sulfato. La sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] de alta pureza obtenida usando el método de producción de la presente invención puede usarse de forma favorable como el material para un conductor iónico usado en la producción de un dispositivo electroquímico tal como una célula secundaria de ión litio.

Ejemplos

45 La presente invención se describe a continuación en más detalle usando una serie de ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está de ninguna forma limitada por los siguientes ejemplos, y pueden hacerse, por supuesto, modificaciones apropiadas mientras todavía se ajusten al sentido de la presente invención, con todas las modificaciones consideradas como incluidas en el alcance técnico de la presente invención.

Ejemplo de síntesis 1 (Síntesis de di(fluorosulfonil)amina de amonio)

50 Se cargó un recipiente de reacción de fluororesina con 2,14 partes en masa de di(clorosulfonil)amina, se añadieron 17,6 partes en masa de acetato de butilo y 1,78 partes en masa de NH_4F , y la mezcla resultante se hizo reaccionar a reflujo a 75°C durante 4 horas. Después de completarse la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y se añadieron 2,5 partes en masa de agua para extraer los componentes solubles en agua. La fase acuosa se eliminó y se desechó, y la fase orgánica se concentró, dando di(fluorosulfonil)amina de amonio.

Ejemplo 1 (Síntesis de di(fluorosulfonil)amina de litio (en adelante denominada como LFSI))

5 A 19,8 g (0,10 moles) de la di(flurosulfonil)amina de amonio obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 se añadieron 60 mL de acetato de isopropilo y 5,5 g (0,13 moles) de monohidrato de hidróxido de litio, y la mezcla resultante se calentó a reflujo a una presión absoluta de 9,333 kPa y una temperatura de 27°C a 33°C durante un periodo de 1,5 horas. El líquido así obtenido se enfrió a 25°C, se añadieron 50 ml de acetato de isopropilo y 20 ml de agua, y se realizó una extracción. La fase orgánica y la fase acuosa se separaron, y después se añadieron 50 ml de acetato de isopropilo a la fase acuosa para extraer los componentes insolubles en agua. Las fases orgánicas obtenidas a partir de las operaciones de extracción anteriores se combinaron y mezclaron, y después se realizaron tres extracciones con muestras de 5 ml de agua para eliminar cualquier componente soluble en agua. La fase orgánica resultante se puso en un recipiente de reacción equipado con un aparato de Dean Stark, y se puso a reflujo a presión reducida a una temperatura de 35°C y una presión absoluta de aproximadamente 13,33 kPa durante 3,5 horas, mientras se añadían 130 ml adicionales de acetato de isopropilo al recipiente de reacción, eliminando así la humedad de la disolución. La disolución de disolvente orgánico así obtenida se filtró entonces a través de un filtro de membrana que tenía un tamaño de retención de partícula de 1,0 µm. El filtrado se puso en un evaporador rotatorio, y se realizó la evaporación del disolvente a 40°C para concentrar la disolución a una concentración de LFSI de 57,9% en masa. Después, se añadieron 160 ml de cloruro de metileno en gotas a la disolución de LFSI concentrada, precipitando así cristales. Los cristales se recogieron por filtración a presión reducida. Los cristales filtrados se lavaron con 45 ml de cloruro de metileno y después se secaron al vacío a temperatura ambiente durante 8 horas, dando 4,58 g de LFSI. La LFSI así obtenida tenía un contenido de F⁻ de menos de 5 ppm, un contenido de Cl⁻ de menos de 5 ppm, y un contenido de SO₄²⁻ de menos de 5 ppm.

20 Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de LFSI)

25 A 19,8 g (0,10 moles) de la di(flurosulfonil)amina de amonio obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 se añadieron 60 mL de acetato de isopropilo y 5,5 g (0,13 moles) de monohidrato de hidróxido de litio, y la mezcla resultante se calentó a reflujo a una presión absoluta de 9,333 kPa y una temperatura de 27°C a 34°C durante un periodo de 1,5 horas. El líquido así obtenido se enfrió a 25°C, se añadieron 50 ml de acetato de isopropilo y 26 ml de agua, y se realizó una extracción. La fase orgánica y la fase acuosa se separaron, y después se añadieron 50 ml de acetato de isopropilo a la fase acuosa para extraer los componentes insolubles en agua. Las fases orgánicas obtenidas a partir de las operaciones de extracción anteriores se combinaron y se mezclaron, y después se realizaron tres extracciones con muestras de 5 ml de agua para eliminar cualquier componente soluble en agua. La fase orgánica resultante se puso en un recipiente de reacción equipado con un aparato Dean Stark, y se puso a reflujo a presión reducida a una temperatura de 35°C y una presión absoluta de aproximadamente 7,99 kPa durante 5 horas, eliminando así la humedad de la disolución. La disolución de disolvente orgánico así obtenida se puso en un evaporador rotatorio, y se realizó la evaporación del disolvente a 40°C para concentrar la disolución a una concentración de LFSI de 54,4% en masa. Después, se añadieron 180 ml de cloruro de metileno en gotas a la disolución de LFSI concentrada, precipitando así cristales. Los cristales se recogieron por filtración a presión reducida. Los cristales filtrados se lavaron con 90 ml de cloruro de metileno y después se secaron al vacío a temperatura ambiente durante 8 horas dando 4,41 g de LFSI. La LFSI así obtenida tenía un contenido de F⁻ de 46 ppm, un contenido de Cl⁻ de menos de 5 ppm y un contenido de SO₄²⁻ de 10 ppm.

Ejemplo 2 (Síntesis de LFSI)

40 A 19,8 g (0,10 moles) de la di(flurosulfonil)amina de amonio obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 se añadieron 100 mL de acetato de isopropilo y 5,5 g (0,13 moles) de monohidrato de hidróxido de litio, y la mezcla resultante se calentó a reflujo a una presión absoluta de 9,333 kPa y una temperatura de 27°C a 33°C durante un periodo de 1,5 horas. El líquido así obtenido se enfrió a 25°C, se añadieron 20 ml de agua, y se realizó una extracción. La fase orgánica y la fase acuosa se separaron, y después se añadieron 50 ml de acetato de isopropilo a la fase acuosa para extraer los componentes insolubles en agua. Las fases orgánicas obtenidas a partir de las operaciones de extracción anteriores se combinaron y mezclaron, y después se realizaron tres extracciones con muestras de 5 ml de agua para eliminar cualquier componente soluble en agua. La fase orgánica resultante se puso en un recipiente de reacción equipado con un aparato de Dean Stark, y se puso a reflujo a presión reducida a una temperatura de 35°C y una presión absoluta de 10,66 a 13,33 kPa durante 5 horas, eliminando así la humedad de la disolución. La disolución de disolvente orgánico así obtenida se filtró a través de un filtro Kiriyama núm. 5B (tamaño de retención de partícula: 4 µm). Posteriormente, 41,9 g de los 75,2 g de la disolución de LFSI obtenida se pusieron en un evaporador rotatorio, y se realizó la evaporación del disolvente a 40°C para concentrar la disolución a una concentración de LFSI de 56,4% en masa. Después, se añadieron 100 ml de cloruro de metileno en gotas a la disolución de LFSI concentrada, precipitando así cristales. Los cristales se recogieron por filtración a presión reducida. Los cristales filtrados se lavaron con 45 ml de cloruro de metileno y después se secaron al vacío a temperatura ambiente durante 8 horas, dando 2,69 g de LFSI. La LFSI así obtenida tenía un contenido de F⁻ de menos de 5 ppm, un contenido de Cl⁻ de 6 ppm y un contenido de SO₄²⁻ de 6 ppm.

Ejemplo 3 (Síntesis de LFSI)

60 A 19,8 g (0,10 moles) de la di(flurosulfonil)amina de amonio obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 se añadieron 100 mL de acetato de isopropilo y 5,5 g (0,13 moles) de monohidrato de hidróxido de litio, y la mezcla resultante se calentó a reflujo a una presión absoluta de 9,333 kPa y una temperatura de 27°C a 33°C durante un periodo de 1,5 horas. El

líquido así obtenido se enfrió a 25°C, se añadieron 20 ml de agua, y se realizó una extracción. La fase orgánica y la fase acuosa se separaron, y después se añadieron 50 ml de acetato de isopropilo a la fase acuosa para extraer los componentes insolubles en agua. Las fases orgánicas obtenidas a partir de las operaciones de extracción anteriores se combinaron y mezclaron, y después se realizaron tres extracciones con muestras de 5 ml de agua para eliminar cualquier componente soluble en agua. La fase orgánica resultante se puso en un recipiente de reacción equipado con un aparato de Dean Stark, y se puso a reflujo a presión reducida a una temperatura de 35°C y una presión absoluta de 10,66 a 13,33 kPa durante 5 horas, eliminando así la humedad de la disolución. La disolución de disolvente orgánico así obtenida se filtró entonces a través de un filtro Kiriyama núm. 5B (tamaño de retención de partícula: 4 µm). Posteriormente, se pusieron 33,3 g de los 75,2 g de disolución de LFSI obtenida en un evaporador rotatorio, y se realizó la evaporación de disolvente a 60°C para concentrar la disolución a una concentración de LFSI de 67,4% en masa. Después, se añadieron 80 ml de cloruro de metileno en gotas a la disolución de LFSI concentrada, precipitando así cristales. Los cristales se recogieron por filtración a presión reducida. Los cristales filtrados se lavaron con 45 ml de cloruro de metileno y después se secaron al vacío a temperatura ambiente durante 8 horas, dando 5,00 g de LFSI. La LFSI así obtenida tenía un contenido de F⁻ de 66 ppm, un contenido de Cl⁻ de menos de 5 ppm, y un contenido de SO₄²⁻ de 76 ppm.

Ejemplo comparativo 2 (síntesis de LFSI)

A 1306,6 g de una disolución de acetato de butilo que contenía 356,7 g (1,80 moles) de la di(flurosulfonyl)amina de amonio obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 se añadieron 98,2 g (2,34 moles) de monohidrato de hidróxido de litio, y la mezcla resultante se calentó a reflujo a una presión absoluta de 8,67 kPa y una temperatura de 31°C a 35°C durante un periodo de 4 horas. El líquido así obtenido se enfrió a 25°C, se añadieron 182 ml de agua y se realizó la extracción. La fase orgánica y la fase acuosa se separaron, y después se añadieron 900 ml de acetato de butilo a la fase acuosa para extraer los componentes insolubles en agua. Las fases orgánicas obtenidas a partir de las operaciones de extracción anteriores se combinaron y mezclaron, y después se realizaron cuatro extracciones con muestras de 20 ml de agua para eliminar cualquier componente soluble en agua. La disolución de disolvente orgánico así obtenida se puso en un evaporador rotatorio, y se realizó la evaporación de disolvente a 60°C para concentrar la disolución a una concentración de LFSI de 56,9% en masa. Después, se añadieron 1.450 ml de cloruro de metileno en gotas a la disolución de LFSI concentrada, precipitando así cristales. Los cristales se recogieron por filtración a presión reducida. Los cristales filtrados se lavaron con 600 ml de cloruro de metileno y después se secaron al vacío a temperatura ambiente durante 9 horas, dando 114,8 g de LFSI. La LFSI así obtenida tenía un contenido de F⁻ de 288 ppm, un contenido de Cl⁻ de 10 ppm, y un contenido de SO₄²⁻ de 49 ppm.

Ejemplo 4 (síntesis de LFSI)

A 153,2 g de una disolución de acetato de butilo que contenía 41,8 g (0,2 moles) de la di(flurosulfonyl)amina de amonio obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 se añadieron 15,9 g (0,36 moles) de monohidrato de hidróxido de litio, y la mezcla resultante se calentó a reflujo a una presión absoluta de 5,33 kPa y una temperatura de 31°C a 32°C durante un periodo de 4 horas. El líquido así obtenido se filtró a través de un filtro Kiriyama núm. 5B (tamaño de retención de partícula: 4 µm), eliminando así cualquier componente insoluble (tal como LiOH). Después, se añadieron 100 ml de acetato de butilo y 30 ml de agua al filtrado resultante, y se realizó una extracción. La fase orgánica y la fase acuosa se separaron, y la fase orgánica se sometió a dos extracciones con muestras de 10 ml de agua para eliminar cualquier componente soluble en agua. La fase orgánica se puso entonces en un evaporador rotatorio, y se concentró a una concentración de LFSI de 58,8% en masa a 60°C. Después, se añadieron 160 ml de cloruro de metileno en gotas a la disolución de LFSI concentrada, precipitando así cristales. Los cristales se recogieron por filtración a presión reducida. Los cristales así obtenidos se lavaron con 320 ml de cloruro de metileno y después se secaron al vacío a temperatura ambiente durante 7 horas, dando 14,96 g de LFSI. La LFSI así obtenida tenía un contenido de F⁻ de 11 ppm, un contenido de Cl⁻ de 11 ppm y un contenido de SO₄²⁻ de 77 ppm.

Es evidente que en comparación con el Ejemplo comparativo 1 que carecía de una etapa de filtrado, los Ejemplos 1 y 2 que incluían una etapa de filtrado dieron una sal de metal alcalino de disulfonilamina de mayor pureza. Además, en base a los resultados de los Ejemplos 2 y 3, es evidente que si, después de la etapa de filtrado, el filtrado se concentra a una temperatura de 50°C o menos, entonces puede obtenerse una sal de metal alcalino de disulfonilamina de mayor pureza.

50 Aplicabilidad industrial

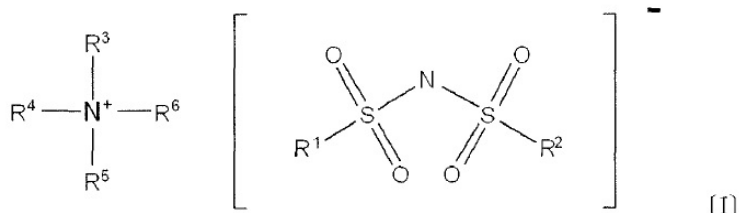
La presente invención permite que se produzca una sal de metal alcalino de disulfonilamina [II] de alta pureza con un historial de baja temperatura y a bajo coste, y es por lo tanto muy útil de forma industrial.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una sal de metal alcalino de disulfonilamina, comprendiendo el método:

Una etapa de sometimiento de una sal de onio de disulfonilamina representada por la fórmula [I]:

[Fórmula química 1]

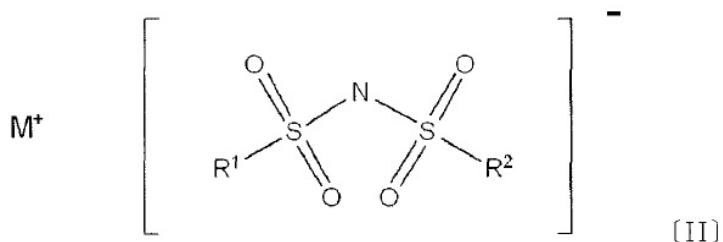


5

En donde cada uno de R¹ y R² representa independientemente un átomo de flúor, cada uno de R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alcoxilquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, y dos grupos entre R³, R⁴, R⁵ y R⁶ pueden combinarse para formar un anillo de 5 a 8 miembros en que un átomo de nitrógeno al que están unidos los grupos funciona como uno de los átomos anulares, a una reacción de intercambio de cationes en acetato de isopropilo, produciendo así una sal de metal alcalino de disulfonilamina representada por la fórmula [II]:

10

[Fórmula química 2]



En donde M⁺ representa un catión de metal alcalino, y R¹ y R² son como se definen en la fórmula [I];

15 Una etapa de filtrado de la disolución de acetato de isopropilo que contiene la sal de metal alcalino de disulfonilamina a través de un filtro que tiene un tamaño de retención de partícula de 0,1 a 10 μm para obtener un filtrado;

Una etapa de concentración del filtrado a una temperatura de 0°C o más pero menos de 50°C; y

Después de la etapa de concentración, una etapa de precipitación de la sal de metal alcalino de disulfonilamina.

2. El método según la reivindicación 1, en donde el filtro es un filtro de membrana.

20 3. El método según la reivindicación 1 o 2, que comprende además, después de la etapa de realización de la reacción de intercambio de cationes y antes de la etapa de filtrado, una etapa de eliminación de cationes onio de la disolución de acetato de isopropilo lavando la disolución de acetato de isopropilo con agua.