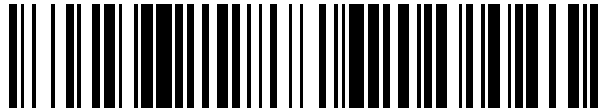


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 742**

51 Int. Cl.:

C01B 21/086 (2006.01)

C07C 311/48 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

C01B 21/093 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2014 PCT/JP2014/079054**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15072353**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2014 E 14861940 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3045426**

54 Título: **Gránulos o polvo de sal de disulfonilamida y método para producir los mismos**

30 Prioridad:

18.11.2013 JP 2013237991

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

04.04.2019

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
AIURA, YASUYUKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 707 742 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

Gránulos o polvo de sal de disulfonilamida y método para producir los mismos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a gránulos de una sal de di(sulfonilamida) y a un método para producir los mismos. En más detalle, la presente invención se refiere a gránulos de una sal de di(sulfonilamida), tal como una sal de metal alcalino de di(sulfonilamida), o una sal de amonio de di(sulfonilamida), adecuada para un electrolito o similar, y a un método para producir lo mismo.

Antecedentes de la invención

10 Las sales de di(sulfonilamida) tales como sales de metales alcalinos de bis(fluorosulfonil) amida ($M^+[(FSO_2)_2N]^-$) son útiles como materiales conductores iónicos o electrolitos o aditivos disponibles en celdas secundarias (Documento de Patente 1, Documento de Patente 2, Documento No Patente 3). En el caso en que los compuestos se utilizan como electrolitos, se ha informado que la menor cantidad de impurezas, como el agua, la ceniza, el SO_4^{2-} , o disolventes residuales, en los compuestos, es más preferible (Documento No Patente 1, Documento de Patente 3).

15 Se conocen varios métodos como un método para producir una sal de bis(fluorosulfonil) amida. Por ejemplo, de acuerdo con el Documento No Patente 2, se obtiene una sal de potasio de bis(fluorosulfonil) amida haciendo reaccionar un compuesto con fluoruro de potasio, se obtiene el compuesto haciendo reaccionar ácido sulfámico, cloruro de tionilo y ácido clorosulfónico. De acuerdo con el Documento No Patente 2, obteniéndose una sal de potasio de bis(fluorosulfonil) amida mediante la filtración para separar los cristales precipitados agregando gota a gota cloruro de metileno en una disolución concentrada obtenida separando un líquido de reacción obtenido por la reacción mencionada anteriormente. En el Documento de Patente 4, una sal de amonio de sulfonilimida que contiene flúor, tal como la N,N-di(fluorosulfonil) imida de amonio, se hace reaccionar con un hidróxido de metal alcalino como el hidróxido de litio, hidróxido de potasio o hidróxido de sodio a presión reducida y a una baja temperatura de aproximadamente 40 °C. En el Documento de Patente 5, la sal de amonio de N-(clorosulfonil)-N-(fluorosulfonil) imida se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno para producir la sal de amonio de N,N-di(fluorosulfonil) imida que posteriormente se hace reaccionar con un compuesto de metal alcalino o similar.

20

25

El Documento No Patente 4 describe el efecto del tamaño de partícula en la inclusión de disolventes. El Documento No Patente 5 describe el efecto del tamaño de partícula sobre la solubilidad.

Documentos de la técnica relacionada

Documentos de Patente

30 Documento de Patente 1: Solicitud de Patente japonesa abierta al público publicada bajo el N.º 2006-210331

Documento de Patente 2: Traducción al japonés de la Publicación de Solicitud Internacional PCT N.º 2001-527505

Documento de Patente 3: WO 2011/149095

Documento de Patente 4: EP 2 662 332

35 Documento de Patente 5: CA 2 826 747

Documentos No Patentes

Documento No Patente 1: Matsuda Yoshiharu, et al., "Effects of Imide Salt Purity on Negative Electrode Charge-Discharge Characteristics in Lithium Secondary Cells", PROCEEDINGS OF THE 68TH CONFERENCE OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 25 de marzo de 2001, páginas 232

40 Documento No Patente 2: Beran, M., et al., "a New Method of the Preparation of Imido-bis(sulfuric acid) Dihalogenide, (F, Cl), and the Potassium Salt of Imido-bis(sulfuric acid) Difluoride" Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 55-59

Documento No Patente 3: Abouimrane A. et al., "Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations", Journal of Power Sources, Volumen 189, Asunto 1, págs. 693-696

45 Documento No Patente 4: Yokota, M. et al., "Equation of purity for crystals produces from a CMSMPR crystallizer", Chem. Ing. Com. Volumen 190, N.º 409092010, págs.533-539

Documento No Patente 5: Horiba "A guidebook to particle size analysis", 31 de diciembre de 2012

Sumario de la invención

Problemas a resolver por la invención

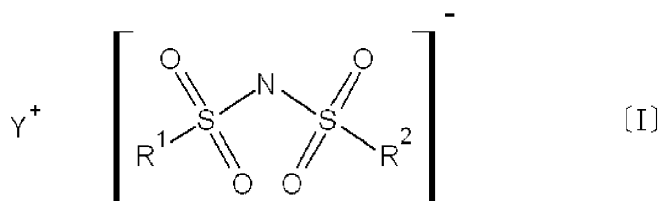
Se requiere proporcionar una sal de di(sulfonilamida) en la que el contenido de impurezas, como un disolvente que causa el deterioro de las características de las celdas, sea bajo.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar gránulos de una sal de di(sulfonilamida) que puedan cumplir dicho requisito y que sean adecuados para un electrolito o similar, y un método para producir el mismo.

Medios para resolver los problemas

La presente invención incluye los siguientes aspectos.

10 [1] Gránulos que consisten en un compuesto de fórmula [I], en donde un diámetro modal es de 5 µm a 80 µm y su diámetro mediano, por tanto, es de 5 µm a 45 µm.



En la fórmula [I], R¹ y R² cada uno representa independientemente un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de flúor, e Y⁺ representa un catión de metal alcalino o un catión de amonio.

[2] Los gránulos de acuerdo con [1], en donde la relación de (diámetro modal)/(diámetro mediano) es 1,7 o menos.

15 [3] Los gránulos de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [2], en donde la concentración de disolvente residual es 1500 ppm o menos.

[4] Los gránulos de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [2], en donde la concentración de disolvente residual es de 800 ppm o menos.

[5] Los gránulos de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [4], en donde R¹ y R² representan los átomos de flúor.

20 [6] Un método para producir gránulos de una cualquiera de [1] a [5], que incluye una etapa de cristalización en la que se añade una disolución de disolvente a base de éster que contiene un compuesto de la fórmula [I] a un disolvente a base de hidrocarburo halogenado.

[7] El método de acuerdo con [6], en donde la concentración del compuesto de la fórmula [I] en la disolución de disolvente a base de éster es del 20% en masa al 90% en masa.

25 [8] El método de acuerdo con [6] o [7], en donde la temperatura durante la cristalización es de 0 °C a 50 °C.

[9] El método de acuerdo con uno cualquiera de [6] a [8], en donde el disolvente a base de éster es acetato de butilo.

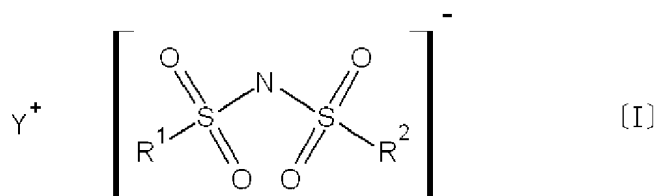
[10] El método de acuerdo con uno cualquiera de [6] a [9], en donde el disolvente a base de hidrocarburo halogenado es diclorometano.

Efectos de la invención

30 Los gránulos de acuerdo con la presente invención pueden disolverse rápida y uniformemente en un disolvente, y contribuir a aumentar la eficiencia de la fabricación de una disolución electrolítica disponible en una celda secundaria, una celda solar o similares. Además, en los gránulos de acuerdo con la presente invención, el contenido de impurezas tales como disolventes o iones metálicos es bajo y, por lo tanto, es difícil causar el deterioro de las características de las celdas.

Realizaciones para llevar a cabo la invención.

Los gránulos de acuerdo con la presente invención consisten en un compuesto de fórmula [I].



ES 2 707 742 T3

En la fórmula [I], R¹ y R² cada uno representa independientemente un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de flúor, e Y⁺ representa un catión de metal alcalino o un catión de amonio.

5 Ejemplos de un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono para R¹ y R² incluyen un grupo trifluorometilo, un grupo perfluoroetilo y un grupo perfluoropropilo. Es preferible que todos los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo en el grupo fluoroalquilo estén sustituidos con átomos de flúor. Entre estos, es preferible que tanto R¹ y R² sean átomos de flúor.

Ejemplos de un catión de metal alcalino para Y⁺ incluyen un catión de litio, un catión de sodio y un catión de potasio.

10 El compuesto de fórmula [I] se puede preparar utilizando un método conocido. Los ejemplos del método para preparar el compuesto de fórmula [I] incluyen: un método en el que se hacen reaccionar un ácido sulfámico, un cloruro de tionilo y un ácido clorosulfónico, y luego el producto resultante se hace reaccionar con un fluoruro de potasio; un método en el que una sal amónica de bis(fluorosulfonil) amina se somete a una reacción de intercambio catiónico en un disolvente orgánico para convertirla en una sal de litio de bis(fluorosulfonil) amina; y un método en el que se hace reaccionar una sal amónica de bis(clorosulfonil) amina con un fluoruro de hidrógeno.

15 Los gránulos de acuerdo con la presente invención exhiben un diámetro modal de 5 µm a 80 µm. El diámetro modal es el diámetro de partícula en el pico de la distribución de tamaño de partícula basada en número. El diámetro modal en la presente invención se determina utilizando una difracción láser. Específicamente, los gránulos objetivo se dispersan en diclorometano y la dispersión resultante se coloca en un dispositivo de medición por distribución de tamaño de partícula por difracción láser (fabricado por Shimazu Corporation, SALD-2200) para realizar una medición. En el caso en el que el diámetro modal sea excesivamente grande, la cantidad de impurezas, como un disolvente que puede causar el deterioro de las propiedades de las celdas, tiende a aumentar.

20 Los gránulos de acuerdo con la presente invención exhiben un diámetro mediano de 5 µm a 45 µm. El diámetro mediano es 50% del diámetro de partícula en la distribución de tamaño de partícula acumulada basada en número. El diámetro mediano en la presente invención se determina utilizando una difracción láser. Específicamente, los gránulos objetivo se dispersan en diclorometano y la dispersión resultante se coloca en un dispositivo de medición por distribución de tamaño de partícula por difracción láser (fabricado por Shimazu Corporation, SALD-2200) para realizar una medición. En el caso en el que el diámetro mediano sea excesivamente grande, la cantidad de impurezas, como un disolvente que puede causar el deterioro de las propiedades de las celdas, tiende a aumentar.

25 En un aspecto de los gránulos de acuerdo con la presente invención, la relación de (diámetro modal)/(diámetro mediano) de los mismos es preferiblemente 1,7 o menos, y más preferiblemente 1,5 o menos. La relación de (diámetro modal)/(diámetro mediano) más cerca de 1 significa que la distribución de partículas es más estrecha. La menor relación de (diámetro modal)/(diámetro mediano) significa que hay muchos gránulos finos. El diámetro modal y el diámetro mediano se pueden determinar utilizando el método mencionado anteriormente. En el caso de que la relación de (diámetro modal)/(diámetro mediano) aumente, se hace fácil mantener impurezas como un disolvente sin ser eliminado completamente de los gránulos en un área de gran diámetro de partícula.

30 En un aspecto preferido de los gránulos de acuerdo con la presente invención, la concentración del disolvente residual es preferiblemente 1500 ppm o menos, y más preferiblemente 800 ppm o menos. La concentración del disolvente residual es la concentración total del disolvente a base de éster y el disolvente a base de hidrocarburo halogenado. En el caso en el que la concentración del disolvente residual sea excesivamente alta, la probabilidad de deterioro de las propiedades de las celdas aumenta. La concentración del disolvente residual se puede determinar analizando una disolución de muestra utilizando un sistema de espectrometría de masas de cromatografía de gases de espacio de cabeza en las siguientes condiciones, obteniéndose la disolución de muestra agregando 50 mg de los gránulos objetivo a 5 ml de agua y 1 µl de metanol y luego sellar el producto resultante.

Condiciones de análisis

45 Aparato: GCMS-QP2010 plus, GC-2010 fabricado por Shimazu Corporation, Turbo Matrix 40 fabricado por PerkinElmer Co., Ltd.

Columna: HP-5 (longitud: 30 m, diámetro interior de la columna: 0,53 mm, espesor de la película: 0,25 µm) (fabricado por Agilent Technologies)

Condición de la temperatura de la columna: 50 °C (mantenida durante 0 minutos), aumentando la temperatura a 5 °C/minuto hasta 100 °C (mantenida durante 0 minutos)

50 Condición del espacio de cabeza: temperatura del vial 70 °C (mantenida durante 20 minutos), temperatura de la aguja 100 °C, temperatura de la línea de transferencia 150 °C.

Gas portador: helio 80 kPa.

Temperatura de la interfaz: 230 °C

Fuente de iones: IE

Temperatura de la fuente de iones: 200 °C

Modo de medición: SIM (ion objetivo m/z 72, confirmación ion m/z 71)

5 Los gránulos de acuerdo con la presente invención no están particularmente limitados por el método de producción de los mismos. Los ejemplos del método de producción incluyen: un método que contiene precipitación o cristalización; un método que contiene secado por pulverización; un método que contiene liofilización; un método que contiene pulverización, granulación y/o clasificación. Entre estos, es preferible preparar gránulos mediante el método que contiene precipitación o cristalización en la presente invención. Aunque los ejemplos del método que contiene precipitación o cristalización incluyen un método de cristalización por evaporación, un método de cristalización por enfriamiento y un método de cristalización de disolventes pobres, es preferible un método de cristalización de disolventes pobres.

10 Aunque hay, como una cristalización del disolvente pobre, un método en el que se agrega un disolvente pobre a una disolución y un método en el que se agrega una disolución a un disolvente pobre, el último método es preferible en la presente invención. En el primer método, hay un caso en el que las condiciones para agregar un disolvente pobre (velocidad de adición, posición de adición o similar) tienden a afectar el estado de cristalización, lo que resulta, por ejemplo, en una mayor proporción de gránulos que tienen partículas de gran tamaño.

15 El método preferible para producir los gránulos de acuerdo con la presente invención incluye una etapa de cristalización en la que se añade una disolución de disolvente a base de éster que contiene un compuesto de fórmula [I] a un disolvente a base de hidrocarburo halogenado.

20 El disolvente a base de éster no está particularmente limitado, siempre que el compuesto de fórmula [I] exhiba una alta solubilidad en él. Los ejemplos del disolvente a base de éster disponibles en la presente invención incluyen un acetato de etilo, un acetato de metilo, un acetato de butilo, un acetato de metoxibutilo, un acetato de cellosolve, un acetato de amilo, un acetato de n-propilo, un acetato de isopropilo, un lactato de metilo, un lactato de etilo y un lactato de butilo y se utiliza preferiblemente un acetato de butilo.

25 La disolución de disolvente a base de éster que contiene el compuesto de fórmula [I] se obtiene agregando y disolviendo el compuesto de fórmula [I] en el disolvente a base de éster. Alternativamente, la disolución de disolvente a base de éster que contiene el compuesto de fórmula [I] se obtiene sintetizando el compuesto de fórmula [I] permitiendo que la reacción mencionada anteriormente ocurra en un disolvente a base de éster. La concentración del compuesto de fórmula [I] en la disolución de disolvente a base de éster es preferiblemente del 20% en masa al 90% en masa, más preferiblemente del 30% en masa al 75% en masa, y aún más preferiblemente del 30% en masa al 50% en masa. En el caso en el que la concentración sea extremadamente baja, la productividad tiende a disminuir, mientras que en el caso en el que la concentración sea extremadamente alta, la viscosidad de la disolución tiende a aumentar, lo que es un inconveniente.

30 El disolvente a base de hidrocarburo halogenado no está particularmente limitado, siempre que el compuesto de fórmula [I] muestre baja solubilidad en él, es decir, el disolvente a base de hidrocarburo halogenado es un disolvente pobre. Los ejemplos del disolvente halogenado a base de hidrocarburos disponible en la presente invención incluyen un diclorometano, un tricloroetileno, un percloroetileno, un 1,1-dicloro-1-fluoroetano, un 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano, un 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, un bromopropano, un cloroformo y se utiliza preferiblemente un diclorometano. Aunque la cantidad (volumen) del disolvente a base de hidrocarburo halogenado a utilizar no está particularmente limitada, es preferiblemente mayor que el volumen de la disolución de disolvente a base de éster.

35 Las condiciones para agregar el disolvente a base de hidrocarburo halogenado no están particularmente limitadas. La temperatura durante la cristalización no está particularmente limitada. Por ejemplo, la cristalización se puede realizar a aproximadamente temperatura ambiente, preferiblemente de 0 °C a 50 °C.

45 Después, los gránulos obtenidos por cristalización se separan del líquido madre. Como método de separación, se puede adoptar una operación de separación sólido-líquido ordinaria en ingeniería química. Ejemplos de los mismos incluyen un método de precipitación y un método de separación por centrifugación. El líquido madre separado se somete a una separación líquido-líquido para obtener un disolvente a base de éster y un disolvente a base de hidrocarburo halogenado, que puede reutilizarse en la etapa de síntesis del compuesto de fórmula [I], una etapa de cristalización del compuesto de fórmula [I], o similar. La separación líquido-líquido puede realizarse mediante un método conocido, como un método de destilación.

50 Los gránulos separados del líquido madre se secan mediante un método conocido. El secado se puede realizar mediante un método de secado a vacío, un método de secado por aire caliente, un método de secado por infrarrojos, un método de secado por microondas o similares. Entre ellos, es preferible un método de secado a vacío, y es más preferible un método de secado a vacío en el que se hace circular un gas inerte. La temperatura de secado es preferiblemente de 20 °C a 70 °C, y más preferiblemente de 30 °C a 65 °C. Si la temperatura de secado es extremadamente alta, hay un caso en el que ocurre la reacción de descomposición del compuesto de fórmula [I]. Si la temperatura de secado es extremadamente baja, hay un caso en el que aumenta la concentración del disolvente residual.

Los gránulos obtenidos así de acuerdo con la presente invención son adecuados para un electrolito disponible en una celda secundaria.

5 Se obtiene una disolución electrolítica disolviendo los gránulos de acuerdo con la presente invención. Un disolvente para ser utilizado en la disolución electrolítica puede seleccionarse de manera apropiada dependiendo del propósito previsto. Los ejemplos del disolvente incluyen un carbonato de etileno, un carbonato de dietilo, un carbonato de dimetilo, un carbonato de metiletilo, un carbonato de propileno, un carbonato de butileno, una γ -butirolactona, un carbonato de vinileno; líquidos iónicos de sal de imidazolio, líquidos iónicos de sal de pirrolidinio, líquidos iónicos de sal de piperidinio, líquidos iónicos de sal de piridinio, líquidos iónicos alifáticos, líquidos iónicos de sal de fosfonio, líquidos iónicos de sal de sulfonio, líquidos iónicos de sal de amonio, disolventes no acuosos tales como líquidos iónicos basados en yodo. Una disolución electrolítica disponible en una celda de iones de litio puede contener una sal de litio distinta de los gránulos de acuerdo con la presente invención. Ejemplos de la sal de litio incluyen LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSO_3CF_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación con más detalle utilizando una serie de ejemplos.

15 Ejemplo de síntesis 1

(Síntesis de di(clorosulfonil) amida)

20 Se introdujeron 123,9 partes en masa de ácido clorosulfónico y 98,1 partes en masa de isocianato de clorosulfonilo en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo. Mientras se agitaba la mezcla, la temperatura de la misma se elevó a 130 °C durante un período de 2,5 horas, después, la mezcla se hizo reaccionar durante 9 horas a 130 °C. Después, el producto resultante se destiló a presión reducida para recolectar una fracción entre 98,5 °C y 101 °C a 4,2 torr (560 Pa). Se obtuvieron 77,9 partes en masa de di(clorosulfonil) amida como un líquido transparente incoloro.

Ejemplo de síntesis 2

(Síntesis de la sal de amonio de di(fluorosulfonil) amida)

25 Se introdujeron 1,07 partes en masa de di(clorosulfonil) amida obtenidas en el Ejemplo de síntesis 1 en un recipiente de reacción de resina de flúor. Se agregaron 7,9 partes en masa de acetonitrilo y 0,89 partes en masa de fluoruro de amonio al mismo, y luego se hizo reaccionar con la mezcla a reflujo durante 4 horas a 80 °C a 84 °C. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente, y los materiales insolubles se separaron por filtración, y luego el producto resultante se lavó con 7,9 partes en masa de acetonitrilo. Después se eliminó el disolvente a presión reducida para obtener 0,95 partes en masa de sal de amonio de di(fluorosulfonil) amida.

Ejemplo 1

35 Se introdujeron 33,4 partes en masa de sal de amonio de di(fluorosulfonil) amida, 69,5 partes en masa de acetato de butilo y 102,5 partes en masa de disolución acuosa al 20% de hidróxido de potasio en un recipiente de reacción, y luego se agitaron durante 1 hora a 40 °C bajo presión reducida a 100 torr (13.332 Pa). La mezcla de reacción se enfrió a 25 °C. Después, la mezcla de reacción se separó para obtener una fase acuosa, y después la fase acuosa se extrajo dos veces con 81,1 partes en masa de acetato de butilo. Las fases orgánicas resultantes obtenidas en las etapas de extracción se mezclaron y se lavaron después dos veces con 4,6 partes en masa de agua. El disolvente en la fase orgánica obtenida se eliminó a presión reducida para obtener 91,2 partes en masa del 39,1% en masa de disolución de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida/acetato de butilo. El rendimiento fue del 97%.

40 Se añadieron gota a gota 91,2 partes en masa del 39,1% en masa de disolución de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida/acetato de butilo en 244,1 partes en masa de diclorometano durante un período de 52 minutos a 16 a 24 °C. El producto resultante se enfrió a 10 °C durante un período de 1 hora. Después, el producto resultante se agitó a 7 a 10 °C durante 42 minutos. El líquido de suspensión obtenido se filtró y se lavó con 74,0 partes en masa de diclorometano. El sólido obtenido se secó a vacío a 6 torr (800 Pa) durante 13,4 horas a 60 °C para dar 35,1 partes en masa de gránulos. El rendimiento fue del 98% con respecto a la cantidad cargada de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida. Los gránulos tenían un diámetro mediano de 34,563 μm y un diámetro modal de 26,121 μm , y la concentración del disolvente residual en los mismos era de 370 ppm (diclorometano 210 ppm, acetato de butilo 160 ppm).

Ejemplo 2

50 Se obtuvieron 71,7 partes en masa al 38,0% en masa de disolución de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida/acetato de butilo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

55 Se añadieron gota a gota 71,7 partes en masa al 38,0% en masa de disolución de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida/acetato de butilo en 167,6 partes en masa de diclorometano durante un período de 30 minutos a 19 a 20 °C. El producto resultante se enfrió a 10 °C durante un período de 1 hora. Después, el producto resultante se agitó a 10 °C durante 30 minutos. El líquido de suspensión obtenido se filtró y se lavó con 50,3 partes en masa de diclorometano. El sólido obtenido se secó a vacío a 2 torr (267 Pa) durante 1 hora a 40 °C, y luego se secó a vacío a 0,5 torr (67 Pa).

durante 2 horas a 60 °C, para obtener 25,8 partes en masa de gránulos. El rendimiento fue del 98% con respecto a la cantidad cargada de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida. Los gránulos tenían un diámetro mediano de 35,313 µm y un diámetro modal de 39,619 µm, y la concentración del disolvente residual era de 640 ppm (diclorometano 550 ppm, acetato de butilo 90 ppm).

5 Ejemplo 3

Se obtuvieron 73,2 partes en masa al 36,5% en masa de disolución de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida/acetato de butilo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

10 Se añadieron gota a gota 73,2 partes en masa al 36,5% en masa de disolución de sal de potasio de di (fluorosulfonil) amida/acetato de butilo en 162,4 partes en masa de diclorometano durante un período de 29 minutos a 24 a 32 °C. El producto resultante se enfrió a 12 °C durante un período de 2,1 horas. El líquido de suspensión obtenido se filtró y se lavó con 48,8 partes en masa de diclorometano. El sólido obtenido se secó a vacío a 8 a 10 torr (1.067 a 13.332 Pa) durante 18,1 horas a 60 °C para obtener 25,3 partes en masa de gránulos. El rendimiento fue del 95% con respecto a la cantidad cargada de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida. Los gránulos tenían un diámetro mediano de 39,658 µm y un diámetro modal de 39,619 µm, y la concentración del disolvente residual era de 790 ppm (diclorometano 430 ppm, acetato de butilo 360 ppm).

Ejemplo 4

Se obtuvieron 82,0 partes en masa al 37,3% en masa de disolución de sal de potasio de di (fluorosulfonil) amida/acetato de butilo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

20 Se añadieron gota a gota 82,0 partes en masa al 37,3% en masa de disolución de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida/acetato de butilo en 188,1 partes en masa de diclorometano durante un período de 30 minutos a 17 a 19 °C. El producto resultante se enfrió a 10 °C durante un período de 32 minutos. Después, el producto resultante se agitó a 5 a 10 °C durante 1,2 horas. El líquido de suspensión obtenido se filtró y se lavó con 56,1 partes en masa de diclorometano. El sólido obtenido se secó a vacío a 11 torr (1467 Pa) durante 18,1 horas a 60 °C para obtener 15,5 partes en masa de gránulos. El rendimiento fue del 98% con respecto a la cantidad cargada de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida. Los gránulos tenían un diámetro mediano de 34,420 µm y un diámetro modal de 39,619 µm, y la concentración del disolvente residual en ellos era de 1160 ppm (diclorometano 800 ppm, acetato de butilo 360 ppm).

Ejemplo comparativo 1

30 Se obtuvieron 81,5 partes en masa del 38,8% en masa de disolución de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida/acetato de butilo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

35 Se agregaron gota a gota 194,2 partes en masa de diclorometano en 81,5 partes en masa al 38,8% en masa de disolución de sal de potasio de di(fluorosulfonil) amida/acetato de butilo durante un período de 39 minutos a 4 a 5 °C. Una vez completada la adición gota a gota, el producto resultante se agitó a 4 a 5 °C durante 1,4 horas. El líquido de suspensión obtenido se filtró y se lavó con 57,9 partes en masa de diclorometano. El sólido obtenido se secó a vacío a 5 torr (667 Pa) durante 12,3 horas a 60 °C, se secó a vacío a 4 torr (533 Pa) durante 20,5 horas a 60 °C, y luego se secó a vacío a 6 torr (800 Pa) durante 18,9 horas a 60 °C, para obtener 30,9 partes en masa de gránulos. El rendimiento fue del 98% con respecto a la cantidad cargada de sal de potasio de di(fluorosulfonil) imida. Los gránulos tenían un diámetro mediano de 51,796 µm y un diámetro modal de 91,146 µm, y la concentración del disolvente residual en ellos era de 5100 ppm (2300 ppm de diclorometano, acetato de butilo 2800 ppm). La concentración del disolvente residual en los gránulos que tienen un diámetro mediano mayor que 45 µm, un diámetro modal mayor que 80 µm y una relación diámetro modal/diámetro mediano mayor que 1,7, no disminuyó incluso después de un secado prolongado.

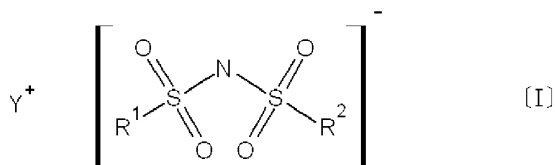
45 Los resultados anteriores muestran que la concentración del disolvente residual es baja en gránulos en los que el diámetro mediano se ajusta a 45 µm o menos, el diámetro modal se ajusta a 80 µm o menos, y/o, la relación del diámetro modal/diámetro mediano se ajusta a 1,7 o menos, de acuerdo con la presente invención, y por lo tanto, los gránulos son útiles como un electrolito para una disolución electrolítica disponible en una batería secundaria, una celda solar o similar.

Aplicabilidad industrial

50 Los gránulos de acuerdo con la presente invención pueden disolverse rápida y uniformemente en un disolvente, y contribuir a aumentar la eficiencia de la fabricación de una disolución electrolítica disponible en una celda secundaria, una celda solar o similares. Además, en los gránulos de acuerdo con la presente invención, el contenido de impurezas tales como disolventes o iones metálicos es bajo y, por lo tanto, es difícil causar el deterioro de las características de las celdas.

REIVINDICACIONES

1. Gránulos que consisten en un compuesto de fórmula [I], en donde un diámetro modal de los mismos es de 5 μm a 80 μm y un diámetro mediano de los mismos es de 5 μm a 45 μm :



- 5 en la fórmula [I], R¹ y R² cada uno representa independientemente un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de flúor, e Y⁺ representa un catión de metal alcalino o un catión de amonio.
2. Los gránulos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación de (diámetro modal)/(diámetro mediano) es 1,7 o menos.
- 10 3. Los gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la concentración de disolvente residual es de 1500 ppm o menos.
4. Los gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la concentración de disolvente residual es de 800 ppm o menos.
5. Los gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R¹ y R² representan los átomos de flúor.
- 15 6. Un método para producir gránulos de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una etapa de cristalización en donde se añade una disolución de disolvente a base de éster que comprende un compuesto de fórmula [I] a un disolvente a base de hidrocarburo halogenado.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la concentración del compuesto de fórmula [I] en la disolución de disolvente a base de éster es del 20% en masa al 90% en masa.
- 20 8. El método de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en donde la temperatura durante la cristalización es de 0 °C a 50 °C.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde el disolvente a base de éster es acetato de butilo.
- 25 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el disolvente a base de hidrocarburo halogenado es diclorometano.