



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0160576  
(43) 공개일자 2024년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 21/093 (2006.01) C01B 21/086 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 21/093 (2013.01)  
C01B 21/086 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2024-7028960  
(22) 출원일자(국제) 2023년02월24일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2024년08월28일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/054723  
(87) 국제공개번호 WO 2023/169842  
국제공개일자 2023년09월14일  
(30) 우선권주장  
22305259.8 2022년03월07일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
스페셜티 오퍼레이션 프랑스  
프랑스 69003 리옹 임메블르 실렉스 2 솔베이 튀  
데 귀하씨에 9  
(72) 발명자  
슈미트 에띠엔  
프랑스 69510 수시외-앙-자레 튀 뒤 8 메 1945 7  
드리앙 엘리  
프랑스 69530 브리네 볼르바르 데 에귀뢰이 5  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 알칼리 설포닐 이미드 염을 생산하는 방법

(57) 요약

본 발명은 산업적 규모로 경제적으로 실행 가능하며, 고순도의 생성물을 제공하는 비스(클로로설포닐)이미드 염을 생산하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 10/0568* (2013.01)

*C01P 2006/80* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 제공하는 단계;
- (b) 단계 (a)에서 제공된 상기 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 용융시켜 용융 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 수득하는 단계; 및
- (c) 단계 (b)에서 수득한 상기 용융 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 화학식 I의 화합물과 접촉시키고 반응을 진행시켜 비스(클로로설포닐)이미드의 염을 생산하는 단계:

[화학식 I]



(여기서,

M은 Na, Li, K, Ce, Rb 및 Fr로부터 선택되고

B는 Cl; F; 카보네이트( $CO_3^{2-}$ ); 설페이트( $SO_4^{2-}$ ); 카복실레이트; 실리케이트, 바람직하게는 메타실리케이트; 보레이트, 바람직하게는 테트라보레이트; 및 이들의 혼합물로부터 선택됨)

를 포함하는 비스(클로로설포닐)이미드의 염을 제조하는 방법으로서,

여기서, 상기 방법은 용매 없이 수행되는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (c)는:

- 상기 화학식 I의 화합물을 상기 용융 HCSI에 점진적으로 또는 한 번에 첨가하는 것; 또는
- 상기 화학식 I의 화합물을 반응기에 로딩하고 상기 용융 HCSI를 점진적으로 또는 한 번에 첨가하는 것을 포함하는 것인, 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, HCSI 대 화학식 I의 화합물의 몰비는 0.001:1 내지 20:1, 바람직하게는 0.1:1 내지 10:1 범위인, 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물에서 M은 Na, Li 및 K로부터 선택되고/되거나 B는 Cl, F, 카보네이트 및 설페이트로부터 선택되는 것인, 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

- 단계 (b)는 30°C 이상, 바람직하게는 38°C 이상의 온도에서 수행되고/되거나;
- 단계 (b) 및 단계 (c)는 동일한 온도 또는 상이한 온도에서 수행되고/되거나;
- 단계 (b) 및 단계 (c) 각각은 대기압 또는 감압 하에서 수행되고/되거나;
- 단계 (c)는 37°C 이상 220°C 이하의 온도에서 수행되고/되거나;
- HCSI 대 화학식 I의 화합물의 몰비는 0.001:1 내지 20:1, 구체적으로 0.1:1 내지 10:1, 더 구체적으로 0.5:1 내지 5:1 범위인, 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물에서 M은 Li이고[화합물 LiX], 상기 비스(클로로설포닐)이미드의 염은 LiCSI이고:

- 단계 (c)는 HCSI의 용점( $T_{m1}$ )과 LiCSI의 용점( $T_{m2}$ ) 사이의 온도에서 수행되고, HCSI 대 화학식 I의 화합물의 몰 비는 바람직하게는 HCSI가 과잉 반응물이 되도록 하는 몰비로서, 바람직하게는 HCSI 대 화합물 LiX의 몰 비는 2:1이거나;
- 단계 (c)는 LiCSI의 용점( $T_{m2}$ ) 이상의 온도에서 수행되고, HCSI 대 화학식 I의 화합물의 몰 비는 화합물 LiX가 과잉 반응물이 되도록 하는 몰 비로서, 바람직하게는 HCSI 대 화합물 LiX의 몰 비는 1:1.05인, 방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 염화리튬(LiCl), 플루오르화리튬(LiF), 탄산리튬( $Li_2CO_3$ ), 황산리튬( $Li_2SO_4$ ), 리튬 카복실레이트( $Li_n(RCO_2)_n$ ),  $Li_2SiO_3$ ,  $Li_2B_4O_7$  및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 무수이고 고체 형태의 LiCl인, 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 단계 (b) 및/또는 단계 (c) 동안 부산물로 형성된 염화수소(HCl)는 단계 (b) 및/또는 단계 (c) 동안 반응 용기에서 연속적으로 제거되는 것인, 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, HCl 제거는 반응 용기 상부 공간 (sky) 또는 액체 반응 혼합물 내부에서 불활성 가스 흐름을 사용하여 스트리핑하여 수행되는 것인, 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 단계 (c) 후에 반응 혼합물로부터 비스(클로로설포닐)이미드의 염을 분리하는 것을 포함하는 단계 (d)를 포함하는 것인, 방법.

**청구항 12**

기체 크로마토그래피로 측정 시 유기 용매 함량이 100 ppm 미만인, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는 비스(클로로설포닐)이미드의 염.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 비스(클로로설포닐)이미드의 리튬 염인, 비스(클로로설포닐)이미드의 염.

**청구항 14**

리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI)의 제조에서 중간체 화합물로서의 제13항에 따른 비스(클로로설포닐)이미드의 리튬 염의 용도.

**청구항 15**

- (a) 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 제공하는 단계;
- (b) 단계 (a)에서 제공된 상기 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 용융시켜 용융 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 수득하는 단계; 및
- (c) 단계 (b)에서 수득한 상기 용융 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 화학식 I의 화합물과 접촉시키고 반응을 진행시켜 비스(클로로설포닐)이미드의 염을 생산하는 단계:

[화학식 I]



(여기서,

M은 Na, Li, K, Ce, Rb 및 Fr로부터 선택되고

B는 Cl; F; 카보네이트(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>); 설페이트(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>); 카복실레이트; 실리케이트, 바람직하게는 메타실리케이트; 보레이트, 바람직하게는 테트라보레이트; 및 이들의 혼합물로부터 선택됨);

(d) 선택적으로, 반응 혼합물로부터 비스(클로로설포닐)아미드의 염을 분리하는 단계; 및

(e) 단계 (c) 또는 단계 (d)에서 수득한 상기 비스(클로로설포닐)아미드의 염을 적어도 하나의 플루오린화제와 접촉시키는 단계

를 포함하는 비스(플루오로설포닐)아미드의 염을 제조하는 방법으로서,

여기서, 상기 단계 (a) 내지 (d)는 용매 없이 수행되는, 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 관련 출원 참조

[0002] 본 출원은 2022년 3월 7일에 출원된 Nr 22305259.8의 이전 유럽 특허 출원에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 참조로 본원에 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 산업적 규모로 경제적으로 실행 가능하며, 고순도의 생성물을 제공하는 비스(클로로설포닐)아미드 염을 생산하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0005] 플루오로설포닐아미드 염, 구체적으로 비스(플루오로설포닐)아미드의 리튬 염(LiFSI)은 배터리 전해질에 유용한 화합물이다. LiFSI를 생성하는 다양한 공정, 반응물 및 중간체는 특허 문헌에 기술되어 있으며, 특히 특허 CA 2 527 802(University of Montréal)는 LiFSI를 제조하는 여러 경로, 예를 들어 무수 플루오르화수소(HF)를 사용하여 비스(클로로설포닐)아미드(HCSI)에서 시작하여 LiFSI를 제조하는 1단계 공정을 나열하고 있다:



[0006]

[0007] LiFSI를 제조하는 대안의 공지된 공정 중 하나는 2단계 공정이며, 플루오린화제, 예를 들어 무수 플루오르화수소(HF)를 사용하여 비스(클로로설포닐)아미드(HCSI)를 비스(플루오로설포닐)아미드(HFSI)로 플루오린화한 다음, 리튬화제를 사용하여 HFSI를 LiFSI로 리튬화하는 것을 포함한다.

[0008] LiFSI를 제조하기 위한 다른 공지된 2단계 공정은 NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>x</sub>를 플루오린화제로 사용하여 비스(클로로설포닐)아미드(HCSI)를 암모늄 비스(플루오로설포닐)아미드(NH<sub>4</sub>FSI)로 플루오린화하는 첫 번째 단계와, 이어서 NH<sub>4</sub>FSI를 리튬화하여 LiFSI 생성물을 생성하는 두 번째 단계를 포함한다. 그러한 공정은, 예를 들어 WO 2017/090877 A1(CLS) 및 EP 3 170 789 A1(Nippon Soda)에 기재되어 있다.

[0009] LiFSI를 제조하기 위한 다른 공지된 2단계 공정은 첫 번째 단계에서 리튬화제를 사용하여 HCSI를 리튬화하여 중간 생성물인 LiCSI를 제조한 다음, 플루오린화제를 사용하여 LiCSI를 LiFSI로 플루오린화하는 것을 포함한다. 예를 들어, KR 20200049164(CLS)는 LiFSI 제조 방법에 관한 것으로, (S1) 용매에서 HCSI를 다양한 리튬화 시약과 반응시켜 LiCSI를 생성한 다음 이를 정제 없이 무수 플루오린화 시약과 직접 반응시키는 단계를 포함한다. 가능한 용매의 긴 목록이 명세서에 제공되어 있으며, 실시예에서는 디메틸 카보네이트가 사용된다.

[0010] 상기 인용된 특허 문헌에서 읽을 수 있듯이, 비스(플루오로설포닐)이미드, 이의 염 및 중간 생성물의 생산은 반응성 개체를 분산시키고 이를 반응시킬 수 있도록 하기 위해 용매, 예를 들어 유기 용매에서 이루어진다.

**발명의 내용**

[0011] 본 출원인은 비스(클로로설포닐)이미드 염의 제조에 사용되는 중간체 화합물의 제조 공정을 개선할 필요성이 여전히 당업계에 존재한다는 것을 인식했다.

[0012] 구체적으로, 본 출원인은 선행 기술에 개시된 공정에서 일반적으로 용매(들)는 잔류 양의 물을 제거하기 위해 처리해야 하고/하거나 반응 후에 제거해야 할 필요가 있다는 것을 잘 알고 있다. 용매를 제거하기 위한 이 단계는 산업 공정의 복잡성과 전체 비용을 증가시킨다.

[0013] 상기 단점을 극복하기 위해, 본 출원인은 특히 용매를 사용할 필요가 없는, 비스(클로로설포닐)이미드 염을 제조하기 위한 더 간단한 생산 공정을 제공해야 하는 문제에 직면했다.

[0014] 따라서, 제1 양태에서, 본 출원은 비스(클로로설포닐)이미드 염을 생산하는 방법에 관한 것으로, 이는

[0015] (a) 비스(클로로설포닐)이미드(HCSI)를 제공하는 단계;

[0016] (b) 단계 (a)에서 제공된 상기 HCSI를 용융시켜 용융 HCSI를 수득하는 단계; 및

[0017] (c) 단계 (b)에서 수득한 상기 용융 HCSI를 화학식 I의 화합물과 접촉시키고 반응을 진행시켜 비스(클로로설포닐)이미드의 염을 생산하는 단계:

[0018] [화학식 I]



[0020] (여기서,

[0021] M은 Na, Li, K, Ce, Rb 및 Fr로부터 선택되고

[0022] B는 Cl; F; 카보네이트( $CO_3^{2-}$ ); 설페이트( $SO_4^{2-}$ ); 카복실레이트; 실리케이트, 바람직하게는 메타실리케이트; 보레이트, 바람직하게는 테트라보레이트; 및 이들의 혼합물로부터 선택됨)

[0023] 를 포함하며,

[0024] 이 방법에서 특히 단계(b) 내지 (d)는 용매 없이 수행된다.

[0025] 본 발명의 방법으로 수득한 비스(클로로설포닐)이미드의 염은 용매의 양이 검출되지 않는 것을 특징으로 하므로, 많은 용품, 특히 배터리 용품에서 사용되는 LiFSI를 제조하기 위한 중간체로서 매우 적합하다.

[0026] 유리하게는, 본 발명의 방법은 용매 및 희석제 없이 화학식 I의 화합물을 분산시키는 역할을 하는 용융 HCSI에서 수행된다. 다시 말해, 본 발명의 방법은 용매가 없는 방법으로, 이는 반응 중에 반응 혼합물에 용매 및/또는 희석제가 첨가되지 않는다는 것을 의미한다. 이는 첫째, 용매를 제거하는 단계를 피하여 산업 공정의 복잡성과 전체 비용을 줄일 수 있고, 둘째, 용매의 수분 함량을 감소시키기 위해 용매를 처리하는 예비 단계도 피하기 때문에 유리하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027] 본 출원에서,

[0028] - "... 내지 ..."라는 표현은 한계를 포함하는 것으로 이해되어야 하고;

[0029] - 임의의 설명은 특정 구현예와 관련하여 설명되더라도 본 발명의 다른 구현예에 적용가능하고 상호 교환가능하며;

[0030] - 요소 또는 성분이 인용된 요소 또는 성분의 목록에 포함되고/되거나 선택된다고 언급되는 경우, 여기에서 명시적으로 고려되는 관련 구현예에서, 그 요소 또는 성분은 또한 언급된 개별 요소 또는 성분 중 어느 하나일 수도 있거나, 명시적으로 나열된 요소 또는 성분 중 임의의 둘 이상으로 구성되는 군으로부터 선택될 수도 있다는 것을 이해해야 하며; 요소 또는 성분의 목록에 언급된 임의의 요소 또는 성분은 해당 목록에서 생략될 수 있고;

- [0031] - 본 명세서에서 끝점에 의한 수치 범위에 대한 모든 언급은 언급된 범위 내에 포함되는 모든 숫자뿐만 아니라 범위의 끝점 및 등가물을 포함한다.
- [0032] - "용매"라는 용어는, 1/ 반응의 시작부터 끝까지 존재하고, 가능하게는 공정 동안 첨가되고, 2/ 공정 동안 변하지 않으며, 즉 관련 반응물에 대해 비-반응성이고, 3/ 반응 생성물이 순수한 형태가 되려면 공정의 종료 시 제거되어야 한다는 세 가지 누적적 특성을 나타내는 화합물을 의미하고자 한다. 명확히 하기 위해, 본 발명의 공정에서 사용되는 용융 HCSI는 상기 언급한 "용매" 또는 "희석제"의 정의에 속하지 않으며 그렇게 의도되지 않는다. 그러한 공정에 통상적으로 사용되는 용매는 잘 알려져 있으며 문헌에 광범위하게 기재되어 있다. 그러한 용매는 비양성자성 용매, 예를 들어 극성 비양성자성 용매일 수 있고, 다음으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다:
  - [0033] - 환형 및 비환형 카보네이트, 예를 들어 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트,
  - [0034] - 환형 및 비환형 에스테르, 예를 들어 감마-부티로락톤, 감마-발레로락톤, 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 이소프로필 아세테이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 아세테이트,
  - [0035] - 환형 및 비환형 에테르, 예를 들어 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 메틸-t-부틸에테르, 디메톡시메탄, 1,2-디메톡시메탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,4-디옥산,
  - [0036] - 아미드 화합물, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, N-메틸 옥사졸리디논,
  - [0037] - 설폭사이드 및 설폰 화합물, 예를 들어 설포란, 3-메틸설포란, 디메틸설폭사이드, 및
  - [0038] - 시아노-, 니트로-, 클로로- 또는 알킬-치환된 알칸 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 아세토니트릴, 발레로니트릴, 아디포니트릴, 벤조니트릴, 니트로메탄, 니트로벤젠.
- [0039] 본 발명의 맥락에서, 단계 (a)에 제공된 출발 HCSI는 공지된 방법, 예를 들어
  - [0040] - 클로로설포닐 이소시아네이트(CISO<sub>2</sub>NCO)를 클로로설포산(CISO<sub>2</sub>OH)과 반응시킴으로써;
  - [0041] - 시아노겐 클로라이드(CNCl)를 황산 무수물(SO<sub>3</sub>) 및 클로로설포산(CISO<sub>2</sub>OH)과 반응시킴으로써; 또는
  - [0042] - 설팜산(NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>OH)을 티오닐 클로라이드(SOCl<sub>2</sub>) 및 클로로설포산(CISO<sub>2</sub>OH)과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0043] 한 구현예에서, 출발 HCSI는 클로로황산(CISO<sub>2</sub>OH) 및 클로로설포닐 이소시아네이트(CISO<sub>2</sub>NCO)를 반응시켜 생성된다. 이 구현예에 따르면, 단계(i)는 클로로설포닐 이소시아네이트(CISO<sub>2</sub>NCO)를 클로로설포산(CISO<sub>2</sub>OH)과 반응시켜 반응기에서 HCSI, 중질 분획 및 경질 분획을 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 것으로 구성된다.
- [0044] 다른 구현예에서, 출발 HCSI는 설팜산(NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>OH), 클로로설포산(CISO<sub>2</sub>OH) 및 티오닐 클로라이드(SOCl<sub>2</sub>)를 반응시켜 생성된다. 적용될 설팜산은 특정 입자 크기로 분쇄되고 진공 하에서 건조되어 수분 함량을 감소시키고 변환의 속도론을 가속화할 수 있으며, 이는 반응 시간을 상당히 단축시킨다.
- [0045] 다른 구현예에서, 출발 HCSI는 시아노겐 클로라이드 CNCl과 황산 무수물(SO<sub>3</sub>) 및 클로로설포산(CISO<sub>2</sub>OH)을 반응시켜 생산된다.
- [0046] 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (b)에서, 용융 상태(액체 상태라고도 함)가 되도록 하기 위해 화학식 I의 화합물을 첨가하기 전에 HCSI를 이의 용융 온도(T<sub>mHCSI</sub>) 초과로 가열한다.
- [0047] 바람직하게는, 단계 (b)는 HCSI를 용융시키고 HCSI를 용융 상태로 유지하면서 분해를 방지하기에 적합한 온도(T<sub>b</sub>)에서 수행된다.
- [0048] 단계 (b)는 HCSI의 용점(T<sub>m</sub>)(T<sub>mHCSI</sub>) 이상의 온도(T<sub>b</sub>)에서 수행된다. 이 경우, T<sub>b</sub> ≥ T<sub>mHCSI</sub>이다. 예를 들어, T<sub>b</sub>는 HCSI의 용점 T<sub>m</sub>(T<sub>mHCSI</sub>)에 5°C를 더한 값 이상일 수 있다. 이 경우, T<sub>b</sub> ≥ T<sub>mHCSI</sub> + 5이다. 다른 예로서, T<sub>b</sub>는 HCSI의 용점 T<sub>m</sub>(T<sub>mHCSI</sub>)에 10°C를 더한 값 이상일 수 있다. 이 경우, T<sub>b</sub> ≥ T<sub>mHCSI</sub> + 10이다.
- [0049] 당업자는 HCSI의 T<sub>m</sub>이 불순물의 존재 및 양에 영향을 받는다는 것을 이해할 것이다.

- [0050] 바람직하게는, 단계 (b)가 수행되는 온도(Tb)는 30°C 이상, 예를 들어 37°C 이상, 예를 들어 38°C 이상, 40°C 이상, 45°C 이상 또는 심지어 50°C 이상이다. 어떤 경우든, 단계 (b)가 수행되는 온도(Tb)는 HCSI의 분해 온도보다 낮다.
- [0051] 바람직하게는, 단계 (c)에서, 상기 화학식 I의 화합물은 반응 혼합물에 점진적으로 또는 한 번에 첨가된다.
- [0052] 대안적으로, 용융 (HCSI)는 반응기에 미리 로딩된 상기 화학식 I의 화합물에 점진적으로 또는 한 번에 첨가된다.
- [0053] 당업자는 필요에 따라 또는 상황에 따라 분말 형태이거나 액체 형태인 다른 성분 또는 반응물을 반응 환경에 첨가할 수 있다는 것을 이해할 것이다.
- [0054] 일부 구현예에서, HCSI 대 화학식 I의 화합물의 몰 비는 0.001:1 내지 20:1, 구체적으로 0.1:1 내지 10:1, 더 구체적으로 0.5:1 내지 5:1의 범위이고, 훨씬 더 구체적으로는 약 1:1이다.
- [0055] 바람직하게는, 상기 화학식 I의 화합물에서 M은 Na, Li 및 K로부터 선택된다.
- [0056] 훨씬 더 바람직하게는, M은 Li이다. 이 구현예에 따르면, 화학식 I의 화합물은 "화합물 LiX"로 지칭된다.
- [0057] 이 구현예에 따르면, 본 발명의 방법에 사용되는 화합물 LiX는 반응 과정에서 물 또는 가용성 종을 생성하지 않는 성분이다.
- [0058] 일부 바람직한 구현예에서, 상기 화합물 LiX는 염화리튬(LiCl), 플루오오르화리튬(LiF), 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 황산리튬(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 리튬 카복실레이트(Li<sub>n</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0059] 훨씬 더 바람직하게는, 상기 화합물 LiX는 고체 형태의 무수 염화리튬(LiCl)이다.
- [0060] 상황에 따라, 상기 단계 (b) 및 단계 (c)는 동일한 온도에서 또는 상이한 온도에서 수행될 수 있다.
- [0061] 당업자는 화학식 I의 화합물의 선택이 단계 (c)가 수행되는 온도에 영향을 미친다는 것을 이해할 것이다. 이하에서 제공되는 단계 (c)의 상세한 설명은 화합물 I에서 M이 Li이고 따라서 단계 (C)의 종료 시 수득되는 염리튬 비스(클로로설포닐)이미드(LiCSI)인 단계를 말한다.
- [0062] 바람직하게는, 단계 (c)가 LiCSI가 액체 형태인 온도(Tc)에서 수행될 때, 이는 LiCSI의 융점(Tm)(Tm<sub>LiCSI</sub>) 이상의 온도이다. 이 경우, Tc ≥ Tm<sub>LiCSI</sub>이다. 예를 들어, Tc는 LiCSI의 융점 Tm(Tm<sub>LiCSI</sub>)에 5°C를 더한 값 이상일 수 있다. 이 경우, Tc ≥ Tm<sub>LiCSI</sub> + 5이다. 다른 예로서, Tc는 LiCSI의 융점 Tm(Tm<sub>LiCSI</sub>)에 10°C를 더한 값 이상일 수 있다. 이 경우, Tc ≥ Tm<sub>LiCSI</sub> + 10이다.
- [0063] 대안적으로 그리고 더 바람직하게는, 단계 (c)는 HCSI가 용융 상태, 즉 Tc ≥ Tm<sub>HCSI</sub>이고 LiCSI가 적어도 부분적으로 고체 형태, 즉 Tc ≤ Tm<sub>LiCSI</sub>인 온도(Tc)에서 수행된다. 이 구현예에 따르면, Tc는 LiCSI의 융점 Tm(Tm<sub>LiCSI</sub>)에서 5°C를 뺀 값 이하일 수 있다. 이 경우, Tc ≤ Tm<sub>LiCSI</sub> - 5이다. 다른 예로서, Tc는 LiCSI의 융점 Tm(Tm<sub>LiCSI</sub>)에서 10°C를 뺀 값 이하일 수 있다. 이 경우, Tc ≤ Tm<sub>LiCSI</sub> - 10이다. 다시 말해, 이러한 구현예에 따르면, 단계 (c)가 수행되는 온도 Tc는 HCSI의 융점(Tm<sub>HCSI</sub>)과 LiCSI의 융점(Tm<sub>LiCSI</sub>) 사이에서 변한다.
- [0064] 바람직하게는, 단계 (c)가 수행되는 온도(Tc)는 37°C 이상, 예를 들어 50°C 이상, 60°C 이상, 80°C 이상 또는 심지어 100°C 이상이다. 일부 구현예에서, 단계 (c)가 수행되는 온도(Tc)는 220°C 이하, 예를 들어 218°C 이하, 215°C 이하, 212°C 이하 또는 심지어 210°C 이상이다.
- [0065] 단계 (b) 및/또는 단계 (c) 각각은 대기압 또는 감압 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 단계 (b) 및 단계 (c) 각각은 진공 하에서 또는 약 1기압, 바람직하게는 1기압의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0066] 단계 (c)가 수행되는 온도(Tc)가 HCSI의 융점(Tm<sub>1</sub>)과 LiCSI의 융점(Tm<sub>2</sub>) 사이에서 변하는 구현예에서, HCSI 대 화합물 LiX의 몰 비는 바람직하게는 HCSI가 과잉 반응물이 되도록 하여, 전환되지 않은 HCSI가 추가 LiCSI 여과를 위해 처리가능한 최종 반응 매질이 되도록 하는 몰 비이다. 예를 들어, HCSI 대 화합물 LiX의 몰 비는 2:1이다.



- [0067] 단계 (c)가 수행되는 온도(Tc)가 LiCSI의 용점(Tm<sub>2</sub>) 이상인 다른 구현예에서, HCSI 대 화합물 LiX의 몰 비는 바람직하게는 화합물 LiX가 과잉 반응물이 되도록 하여 HCSI를 완전히 전환시키고 화합물 LiX를 여과하여 분리된 LiCSI를 제공할 수 있는 몰비이다. 예를 들어, HCSI 대 화합물 LiX의 몰 비는 1:1.05이다.
- [0068] 바람직하게는, LiCl을 사용하는 경우, 단계 (b) 및/또는 단계 (c) 동안 부산물로 형성된 염화수소(HCl)는 단계 (b) 및/또는 단계 (c) 동안 반응 용기에서 연속적으로 제거된다. 예를 들어, HCl 제거는 진공 하에서 또는 반응 용기 상부 공간 (sky) 이나 액체 반응 혼합물 내부에서 불활성 가스(예를 들어, 질소, 헬륨 또는 아르곤) 흐름을 사용하여 스트리핑하여 수행된다. 살포된 HCl은 추가로 재활용될 수 있다.
- [0069] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 단계 (c) 후에, 반응 혼합물로부터 비스(클로로설포닐)아미드의 염을 분리하는 것을 포함하는 단계 (d)를 포함한다. 본 방법이 단계 (d)를 포함하는 경우, 반응 후 남은 HCSI를 재사용할 수 있다. 남은 HCSI는 바람직하게는 용융 상태이다.
- [0070] 이 분리 단계는 당업자에게 공지된 임의의 분리 수단에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 분리는, 예를 들어 압력 하에서 또는 진공 하에서의 여과, 또는 디켄테이션에 의해 수행될 수 있다. 여과 매체의 메시 크기는, 예를 들어 2 μm 이하, 0.45 μm 이하, 또는 0.22 μm 이하일 수 있다. 분리된 생성물(들)은 적절한 용매로 1회 또는 수회 세척될 수 있다. 분리 단계는 한 번만 수행할 수 있거나, 필요한 경우 두 번 이상 반복될 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따른 방법의 일부 단계 또는 모든 단계는 유리하게는 반응 매질의 부식을 견딜 수 있는 장비에서 수행된다.
- [0072] 이를 위해, 반응 매질과 접촉하는 부분에 대해 Hastelloy<sup>®</sup> 브랜드로 판매되는 몰리브덴, 크롬, 코발트, 철, 구리, 망간, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 탄소 및 텅스텐을 기반으로 하는 합금, 또는 Inconel<sup>®</sup> 또는 Monel<sup>™</sup>이라는 명칭으로 판매되는, 구리 및/또는 몰리브덴이 첨가된 니켈, 크롬, 철 및 망간 합금, 더 구체적으로 Hastelloy C276 또는 Inconel 600, 625 또는 718 합금과 같이 내부식성이 있는 재료가 선택된다. 오스테나이트 강(austenitic steels), 더 구체적으로 304, 304L, 316 또는 316L 스테인리스 강과 같은 스테인리스 강이 또한 선택될 수 있다. 최대 22 wt.%, 바람직하게는 6 wt.% 내지 20 wt.%, 더 바람직하게는 8 wt.% 내지 14 wt.%의 니켈 함량을 갖는 강철이 사용된다. 304 및 304L 강철은 8 wt.% 내지 12 wt.%에서 변하는 니켈 함량을 가지며, 316 및 316L 강철은 10 wt.% 내지 14 wt.%에서 변하는 니켈 함량을 갖는다. 더 구체적으로, 316L 강철이 선택된다. 반응 매질의 부식에 강한 중합체 화합물로 구성되거나 이로 코팅된 장비를 사용할 수도 있다. 구체적으로 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌 또는 테플론) 또는 PFA(퍼플루오로알킬 수지)와 같은 재료가 언급될 수 있다. 유리 및 유리-라이닝 및 에나멜 장비도 또한 사용할 수 있다. 동등한 재료를 사용하는 것은 발명의 범위를 벗어 나지 않는다. 여과를 위한 재료는 사용된 매체와 양립할 수 있어야 한다. 플루오린화 중합체(PTFE, PFA), 로딩 된 플루오린화 중합체(Viton<sup>™</sup>)뿐만 아니라, 폴리에스테르(PET), 폴리우레탄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 면 및 기타 호환가능한 재료를 사용할 수 있다.
- [0073] 반응물을 포함하여 발명에 따른 방법에 사용되는 모든 원료는 바람직하게는 매우 높은 순도 기준을 보일 수 있다. 바람직하게는 Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Cr, Ni, Zn과 같은 금속 성분의 함량은 10 ppm 미만, 더 바람직하게는 5 ppm 미만 또는 2 ppm 미만이다.
- [0074] 본 발명의 공정의 종료 시 수득한 비스(클로로설포닐)이미드 염은 유리하게는 다른 반응에 그대로 사용될 수 있다.
- [0075] 바람직한 구현예에 따르면, 화합물 I이 M을 Li로 포함하는 경우, 본 발명의 공정에 의해 수득한 리튬 염은 LiFSI의 제조에 사용될 수 있다.
- [0076] 대안적으로, 본 발명의 공정의 종료 시 수득한 LiCSI 염은 하나 이상의 유기 용매(들)와 접촉시켜 결정화된 LiCSI를 수득할 수 있다.
- [0077] 제2 양태에서, 본 발명은 유기 용매 함량이 100 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 상기 기재한 방법에 의해 수득할 수 있는 비스(클로로설포닐)이미드 염에 관한 것이다.
- [0078] 일부 바람직한 구현예에서, 비스(클로로설포닐)이미드 염의 용매의 양은 100 ppm 미만, 예를 들어 90 ppm 미만, 80 ppm 미만, 70 ppm 미만, 60 ppm 미만, 50 ppm 미만, 40 ppm 미만, 30 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만, 또는 심지어 1 미만이다. 이는 본 발명의 공정에 의해 수득된 염의 유리한 특징이다. 잔류 용매 함량은 기체 크

로마토그래피(GC) 또는 헤드스페이스 새드 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다.

- [0079] 본 발명의 방법의 종료 시 수득한 비스(클로로설편)이미드 염은 용융 상태이거나 결정화된 형태이다.
- [0080] **제3 양태**에서, 본 발명은 리튬 비스(플루오로설편)이미드(LiFSI)를 제조하기 위한 상기 기재한 방법에 의해 수득할 수 있는 비스(클로로설편)이미드의 리튬 염의 용도에 관한 것이다.
- [0081] 추가 양태에서, 본 발명은 상기에 개시된 바와 같이 단계 (a), (b), (c) 및 선택적으로 (d)를 포함하는 **비스(플루오로설편)이미드 염을 제조하는 방법**에 관한 것이고,
- [0082] 그리고 상기 단계 (c) 또는 상기 단계 (d) 후에, 단계 (c) 또는 단계 (d)에서 수득한 비스(클로로설편)아미드의 염을 적어도 하나의 플루오린화제와 접촉시키는 단계 (e)를 포함하며,
- [0083] 여기서 단계 (a) 내지 (d)는 용매 없이 수행된다.
- [0084] 바람직하게는, 상기 적어도 하나의 플루오린화제는 무수 HF 또는 다음 식을 포함하는 군으로부터 선택된다:
- [0085] (i)  $\text{KF}(\text{HF})_p$ (여기서,  $p$ 는 0 또는 1임);
- [0086] (ii)  $\text{NaF}(\text{HF})_p$ (여기서,  $p$ 는 0 또는 1임);
- [0087] (iii)  $\text{X}_2\text{F}(\text{HF})_p$ (여기서,  $\text{X}_2$ 는 오늄 양이온이고,  $p$ 는 0 또는 1임);
- [0088] (iv)  $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_p$ (여기서,  $p$ 는 0과 10 사이에서 변함);
- [0089] (v) LiF;
- [0090] (vi)  $\text{ZnF}_2$ .
- [0091] 본 명세서에 참조로 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시내용이 용어를 불명확하게 만들 수 있을 정도로 본 출원의 설명과 상충되는 경우, 본 설명이 우선시될 것이다.