

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-554068

(P2023-554068A)

(43)公表日 令和5年12月26日(2023.12.26)

(51)国際特許分類

C 0 1 B 21/093 (2006.01)

C 0 1 D 15/00 (2006.01)

F I

C 0 1 B 21/093

C 0 1 D 15/00

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全25頁)

| | | | |
|-------------------|---|---------|---------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2023-536805(P2023-536805) | (71)出願人 | 508079739 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年11月25日(2021.11.25) | | ローディア オペレーションズ |
| (85)翻訳文提出日 | 令和5年8月10日(2023.8.10) | | フランス国 リヨン 6 9 0 0 3 , イメ |
| (86)国際出願番号 | PCT/EP2021/082907 | | ブル シレックス 2 ソルヴェイ, リュ |
| (87)国際公開番号 | WO2022/128381 | | デ キュイラシエ 9 |
| (87)国際公開日 | 令和4年6月23日(2022.6.23) | (74)代理人 | 110002077 |
| (31)優先権主張番号 | 20306587.5 | | 園田・小林弁理士法人 |
| (32)優先日 | 令和2年12月16日(2020.12.16) | (72)発明者 | シュミット, エティエンヌ |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 欧州特許庁(EP) | | フランス国 6 9 5 1 0 スシュー - アン |
| (31)優先権主張番号 | 21176097.0 | | - ジャレスト, リュ デュ 8 メ 1 9 |
| (32)優先日 | 令和3年5月26日(2021.5.26) | | 4 5 7 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 欧州特許庁(EP) | | |
| (81)指定国・地域 | AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA 最終頁に続く | | |

(54)【発明の名称】 オニウムスルホニルイミド塩及びアルカリ金属スルホニルイミド塩の製造方法

(57)【要約】

本発明は、工業規模として、及び他の利用可能な方法と比較されるときに手頃なコストで、高純度のビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩及びビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩の新規製造方法に関する。前記方法は、ビス(クロロスルホニル)イミド又はその塩をオニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物と反応させてビス(クロロスルホニル)イミドのオニウム塩を製造するステップ、ビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩をオニウムフッ化物と反応させてビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩を製造するステップを含み;ビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩は、ビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩を得るためにアルカリ金属塩と更に反応させられ得る。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビス（フルオロスルホニル）イミドのオニウム塩の製造方法であって、

- a) ビス（クロロスルホニル）イミド（又はその塩）をオニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物と反応させてビス（クロロスルホニル）イミドのオニウム塩（C S I のオニウム塩）を製造するステップ（ここで、前記ステップは、溶媒の不在下で又はステップ a）に關与する反応混合物の総重量を基準として 5 重量% 未満の溶媒の存在下で、溶融ビス（クロロスルホニル）イミド（又はその塩）で実施される）、
- b) C S I の前記オニウム塩をオニウムフッ化物と反応させてビス（フルオロスルホニル）イミドのオニウム塩（F S I のオニウム塩）を製造するステップ
- を含む方法。

10

【請求項 2】

ステップ a) において使用される前記オニウムハロゲン化物は、オニウム塩化物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ a) において使用される前記オニウムハロゲン化物のオニウムカチオンは、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、第四級アンモニウムカチオン、第三級アンモニウムカチオン、第二級アンモニウムカチオン、第一級アンモニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、グアニジニウムカチオン及びイソウロニウムカチオン

20

からなる群から選択され、好ましくはアンモニウムカチオンである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記オニウムハロゲン化物対前記ビス（クロロスルホニル）イミド（又はその塩）のモル比は、0.001 : 1 ~ 20 : 1、特に 0.1 : 1 ~ 10 : 1、より特に 0.5 : 1 ~ 5 : 1 の範囲であり、更により特に約 1 : 1 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

フッ化水素以外のハロゲン化水素は、ステップ a) において副産物として形成され、ステップ a) において使用できるオニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物を製造するためにリサイクルされる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 6】

ステップ b) において使用される前記オニウムフッ化物の前記オニウムカチオンは、ステップ a) において使用される前記オニウムハロゲン化物の前記オニウムカチオンと同じものである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記オニウムフッ化物対ビス（クロロスルホニル）イミドの前記オニウム塩のモル比は、2 : 1 ~ 20 : 1、特に 2 : 1 ~ 5 : 1、より特に 2 : 1 ~ 3 : 1、更により特に 2 : 1 ~ 2.5 : 1 の範囲である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

オニウム塩化物は、ステップ b) において副産物として形成され、ステップ a) を実施するためのオニウムハロゲン化物としてのその使用によってリサイクルされる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 9】

ステップ b) において使用される前記オニウムフッ化物は、式：



（式中、p は、0 ~ 10 で変わる）

に従う、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ビス（フルオロスルホニル）イミドのアルカリ塩の製造方法であって、

50

a) ビス(クロロスルホニル)イミド又はその塩をオニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物と反応させてビス(クロロスルホニル)イミドのオニウム塩(C S Iのオニウム塩)を製造するステップ(ここで、前記ステップは、溶媒の不在下で又はステップa)に關与する反応混合物の総重量を基準として5重量%未満の溶媒の存在下で、溶融ビス(クロロスルホニル)イミド(又はその塩)で実施される)、

b) C S Iの前記オニウム塩をオニウムフッ化物と反応させてビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩(F S Iのオニウム塩)を製造するステップ、

c) F S Iの前記オニウム塩をアルカリ金属塩と反応させてビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩(F S Iのアルカリ金属塩)を得るステップ

を含む方法。

10

【請求項11】

ステップc)における前記アルカリ金属塩は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水酸化物水和物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属フッ化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、アルキルアルカリ金属化合物、アルカリ金属酢酸塩、及びアルカリ金属シュウ酸塩から選択され、好ましくはアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属水酸化物水和物である、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

ステップc)において使用される前記アルカリ金属塩は、オニウム水酸化物がステップc)において副産物として形成されるようにアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属水酸化物水和物であり、及び前記オニウム水酸化物は、ステップa)において使用され得るオニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物及び/又はステップb)において使用され得るオニウムフッ化物を製造するためにリサイクルされる請求項10又は11に記載の方法

20

【請求項13】

前記オニウム水酸化物は、ステップa)を実施するために使用できるオニウムハロゲン化物を製造するために、それとステップa)において形成されたハロゲン化水素副産物との反応によってリサイクルされる、請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、番号第20306587.5号で2020年12月16日に欧州において出願された特許出願及び番号第21176097.0号で2021年5月26日に欧州において出願された特許出願の優先権を主張するものであり、それぞれの全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

30

【0002】

本発明は、ビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩の製造方法及び前記オニウム塩からのビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩の調製方法に関する。より具体的には、本発明は、工業規模で経済的に実現可能であり、且つ高純度中間体及び最終生成物を提供するビス(フルオロスルホニル)イミドのこれらの塩の製造方法を提供する。

40

【背景技術】

【0003】

ビス(フルオロスルホニル)イミド(H F S I)及びその塩、特にビス(フルオロスルホニル)イミドのリチウム塩(一般に「L i F S I」で表される)は、様々な技術分野において有用な化合物である。

【0004】

ビス(フルオロスルホニル)イミド(及びその塩)の製造は文献に記載されている。記載される様々な技術の中で、大部分は、HFを使ってか、又はKF、C s F、A s F₃、S b F₃、C u F₂、Z n F₂、S n F₂、P b F₂、B i F₃等のような、金属フッ化

50

物を使ってかのどちらかでのフッ素化反応を使用する。例えば発煙硫酸の及びフッ化アンモニウムが存在下でクロロスルホニルイソシアネートを使用する、又は尿素及びフルオロスルホン酸を使用する、他の技術が開発されている。

【0005】

ビス(フルオロスルホニル)イミド(及びその塩)は、バッテリー電解質においてとりわけ有用である。このタイプの使用のためには、不純物の存在は重要な問題である。金属不純物汚染を抑えるために、様々なプロセスが提案されている。

【0006】

国際公開第2012/108284号パンフレットは、特定のクロロスルホニルイミドアンモニウム塩(NH_4FSI)をフッ化水素(HF)と反応させることによるフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩(NH_4FSI)の製造プロセスを開示している。得られた NH_4FSI は、アルカリ金属フルオロスルホニルイミド塩(等)を製造するためにアルカリ金属化合物(等)と反応させられ得る。そのような方法は、それからアルカリ金属フルオロスルホニルイミド塩を調製するのに十分に良好な収率で NH_4FSI を提供しない。加えて、塩化水素が、 NH_4FSI の合成中に副産物として生成する。したがって、処理の更なるステップが、この廃液を管理するために必要とされる。

10

【0007】

米国特許出願公開第2013/0331609号明細書は、クロロスルホニルイミド化合物を、式 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_p$ (式中、 p は0~10である)のフッ素化剤と反応させることを含む NH_4FSI の製造プロセスを開示している。そのようにして得られた NH_4FSI は、次いで、別のフルオロスルホニルイミド塩を製造するためにカチオン交換反応にかけられる。このプロセスは、工業的に効率的であるとして及び金属不純物なしの生成物を提供するとして提示されている。しかしながら、そのようなプロセスは、十分な量の $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_p$ を必要とし、 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_p$ /クロロスルホニルイミド化合物のモル比は、実施例において4超である。これは、その当初の目的がクロロスルホニルイミド化合物をフッ素化することである $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_p$ の一部が二次反応で実際に消費されるためである。それ故、そのようなプロセスは、工業規模で実施されるのに十分なほどにコスト効率が高くない。

20

【0008】

欧州特許第3381923号明細書は、簡単であり、且つコスト効率が高いと考えられる、 LiFSI を高収率及び高純度で製造する方法を開示している。前記方法は、 HCSI を溶媒中で NH_4F などのフッ素化試薬と反応させ、続いてアルカリ性試薬で処理し、それによってアンモニウムビス(フルオロスルホニル)イミドを生成し、次いで NH_4FSI をリチウム塩基と反応させて LiFSI を製造することに存する。工業規模で、この公知の方法の1つの主な問題は、製造プロセス中に発生する廃液の管理にある。本当に、固体のハロゲン化塩の形態での大量の副産物は、除去される、処理される又は壊される必要があり、それは、時間の、エネルギーの無駄、及び追加のコストを表す。別の問題は、フッ素化反応の可能性のある発熱性にある。この反応は一般に有機溶媒中で行われるので、発生した熱は、有機溶媒を少なくとも部分的に分解し、それは、調製された H_4FSI 中の不純物のレベル、とりわけ TOC (全有機炭素)含有量を高める。したがって、それによって得られたビス(フルオロスルホニル)イミドの塩の更なる処理が、バッテリー電解質などの電子用途での使用にとって必要とされる純度を達成するために必要である。これらの処理はまた、追加コストを表し、標的のビス(フルオロスルホニル)イミド塩についての期待規格値を得るのに十分ではない可能性がある。

30

40

【0009】

工業規模で経済的に実現可能である、及び高純度生成物を提供する、ビス(フルオロスルホニル)イミド及びその塩、とりわけビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩(FSI のオニウム塩)並びにビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩(FSI のアルカリ塩)の製造方法の改善の余地が依然としてある。

【0010】

50

欧州特許第3203570号明細書は、フルオロスルホニルイミドと、N-(フルオロスルホニル)-N-(フルオロアルキルスルホニル)イミド及びジ(フルオロスルホニル)イミドを含有する電解質材料であって、その中の、電解質材料の特性に影響を及ぼす残留溶媒が300ppm以下に低減されている電解質材料とに関する。製造実施例1において、NH₄CSIの調製のステップは、酢酸ブチルである有機溶媒中で行われている。そのような溶媒は、バッテリー用途向けに使用することができる、できるだけ純粋な生成物を得るために、反応後に除去される必要がある。溶媒を除去するためのステップは、工業プロセスの複雑性、並びにその全体コストを増大させる。加えて、水の残留量がppm量にある、無水の溶媒のみが実際に使用されるので、そのようなプロセスにおいて実施される前に、溶媒は、典型的には、残留量の水を除去するために処理されなければならない。

10

【0011】

本発明の目的は、反応溶媒の蒸留を必要としない、ビス(フルオロスルホニル)イミドの塩のより簡単な製造プロセスを提供することである。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0012】

本出願人は、本明細書で以下、ビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩(FSIのオニウム塩)の製造方法並びに得られたFSIのオニウム塩からのビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩(FSIのアルカリ金属塩)の製造方法を提供する。

【0013】

20

本発明の1つの目的は、ビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩(FSIのオニウム塩)の製造方法であって、

a) ビス(クロロスルホニル)イミド又はその塩をオニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物と反応させてビス(クロロスルホニル)イミドのオニウム塩(CSIのオニウム塩)を製造するステップ(ここで、このステップは、溶媒の不在下で又はステップa)に關与する反応混合物の総重量を基準として5重量%未満の溶媒の存在下で、溶融ビス(クロロスルホニル)イミド(又はその塩)で実施される)、

b) CSIのオニウム塩をオニウムフッ化物と反応させてFSIのオニウム塩を製造するステップ

を含む方法である。

30

【0014】

本発明の別の目的は、ビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩(FSIのアルカリ塩)の製造方法であって、

a) ビス(クロロスルホニル)イミド又はその塩をオニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物と反応させてビス(クロロスルホニル)イミドのオニウム塩(CSIのオニウム塩)を製造するステップ(ここで、このステップは、溶媒の不在下で又はステップa)に關与する反応混合物の総重量を基準として5重量%未満の溶媒の存在下で、溶融ビス(クロロスルホニル)イミド(又はその塩)で実施される)、

b) CSIのオニウム塩をオニウムフッ化物と反応させてFSIのオニウム塩を製造するステップ、

40

c) FSIのオニウム塩をアルカリ金属塩と反応させてFSIのアルカリ金属塩を得るステップ

を含む方法である。

【0015】

本発明はまた、上記の方法によって得られる中間体及び最終生成物：とりわけ、ステップa)の終わりに得られるビス(クロロスルホニル)イミド(CSI)のオニウム塩；ステップb)の終わりに得られるビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI)のオニウム塩；ステップc)の終わりに得られるビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI)のアルカリ塩を開示する。

【0016】

50

本発明によるプロセスから得られる塩は、高純度、とりわけT O C不純物の低レベルで提供される。その製造方法は、他の利用可能な方法と比較されるときに妥当なコストで、工業規模で実施されるのに好適である。とりわけ、固体ハロゲン化塩の形態での廃液の量は低減される。本発明によるプロセスの1つの追加の利点は、ステップa)、b)及び/又はc)においてそれによって発生する主な副産物が高く評価できることである：すなわち、公知のプロセスについてのようにそれに対処するための追加の負担となる代わりに、本発明のプロセスの主な副産物は、本発明のプロセスの1つ以上のステップにおけるその使用によって、又はそれらを一緒に反応させてステップa)及び/又はb)において使用され得るオニウムハロゲン化物を調製することによってとりわけリサイクルされることである。したがって、本発明のプロセスは、有利には、それらを壊すための廃液の更なる処理ステップを回避し、それを活用することによって工業プロセスの採算性を増大させる。加えて、本発明によるプロセスに関するフッ素化反応は、有利には無熱性である。したがって、有機溶媒がこの反応を行うために使用される場合に、有機溶媒の分解という上述の問題は回避され、それは、ビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩の、その結果としてそれから得られるビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩の改善された純度(とりわけT O C不純物のより低いレベル)をもたらす。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

本開示において：

- 表現「... ~ ...に含まれる」並びに「... ~ ...の範囲の」等は、限界を含むとして理解されるべきであり；
- いずれの記載も、特定の実施形態に関連して記載されているとしても、本発明の他の実施形態に適用可能であり、及びそれらと交換可能であり；
- 要素又は成分が、列挙された要素又は成分のリストに含まれ、及び/又はリストから選択されると言われる場合、本明細書で明示的に熟慮される関連実施形態において、要素又は成分は、個々の列挙された要素又は成分のいずれか1つであることができるか、又は明示的に列挙された要素又は成分の任意の2つ以上からなる群から選択することもでき；要素又は成分のリストに列挙されたいかなる要素又は成分も、そのようなリストから省略され得ることが理解されるべきであり；
- 端点による数値範囲の本明細書でのいかなる列挙も、列挙された範囲内に包含される全ての数並びに範囲の端点及び同等物を含む。

20

30

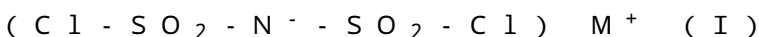
【0018】

ステップa)

本発明による方法のステップa)は、ビス(クロロスルホニル)イミド又はその塩を、オニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物と反応させてビス(クロロスルホニル)イミド(C S I)のオニウム塩を製造することに存する。

【0019】

ビス(クロロスルホニル)イミドそれ自体又はその塩が原料として使用される。それは、式：



40

(式中、Mは、H、Li、Na、K、及びCsからなる群からの1つの元素を表す)で表され得る。

【0020】

好ましい実施形態によれば、原料は、式(C l - S O₂)₂ - N H (一般的にH C S Iで表される)のビス(クロロスルホニル)イミドである。H C S Iは、市販されているか、又は公知の方法によって、例えば：

- クロロスルホニルイソシアネートC l S O₂ N C Oをクロロスルホン酸C l S O₂ O Hと反応させることによって；
- 塩化シアンC N C lを無水硫酸S O₃と、及びクロロスルホン酸C l S O₂ O Hと反応させることによって；

50

- スルファミン酸 $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ を塩化チオニル SOCl_2 と及びクロロスルホン酸 ClSO_2OH と反応させることによって製造される。

【0021】

本発明によれば、ステップ a) は、溶媒の不在下で又はステップ a) に関与する反応混合物の総重量を基準として 5 重量% 未満の溶媒の存在下で溶融ビス(クロロスルホニル)イミド(又はその塩)で実施される。重要なことには、本発明の方法のステップ a) は、溶媒なしのステップである。言い換えれば、ステップ a) の反応中に反応混合物に、溶媒/希釈剤が全く添加されないか、或いはまた非常に少量の溶媒/希釈剤が添加される。いかなる更なる溶媒も添加することなくステップ a) を実施することがとりわけ有利である。本当に、そのようなステップ中の溶媒の使用は、バッテリー用途向けに使用することができる、できるだけ純粋な生成物を得るために、溶媒が反応後に除去されなければならないであろうことを暗示する。溶媒を除去するためのステップは、工業プロセスの複雑性、並びにその全体コストを増大させる。加えて、水の残留量が ppm 量にある、無水の溶媒のみが実際に使用されるので、そのようなプロセスにおいて実施される前に、溶媒は、典型的には、残留量の水を除去するために処理されなければならない。それ故、本プロセスのステップ a) が溶媒なしであることは主な利点である。ステップ a) において形成されるハロゲン化水素副産物と、場合により使用される溶媒との間で起こり得る有害な反応は回避することができる。加えて、溶媒を除去するためのステップがステップ a) のために必要ではないので、本発明は全体的に見て、工業プロセスの複雑性、並びにその全体コストを著しく低減する、ビス(フルオロスルホニル)イミドの塩のより簡単な製造プロセスを提供する。

【0022】

代わりに、しかし好ましいとはいえない実施形態によれば、ステップ a) は、又は非常に少量の溶媒、すなわち、ステップ a) に関与する反応混合物の総重量を基準として、5 重量% 未満の量の溶媒の存在下で実施される。好ましくは、この実施形態によれば、溶媒の量は、反応混合物の総重量を基準として、4 重量% 未満、3 重量% 未満、2 重量% 未満、1 重量% 未満、0.5 重量% 未満、0.1 重量% 未満、0.01 重量% 未満、又は 0.001 重量% 未満の溶媒である。反応混合物の総重量は、リアクタントの重量、並びにビス(フルオロスルホニル)イミドの溶融塩の重量を合計することによって得られる。

【0023】

そのようなプロセスにおいて典型的に使用される溶媒は、周知であり、文献に広範囲に記載されている。そのような溶媒は、非プロトン性、例えば極性の非プロトン性溶媒であり得、

- 環状及び非環状カーボネート、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、
- 環状及び非環状エステル、例えばガンマ-ブチロラクトン、ガンマ-バレロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸プロピル、酢酸ブチル、
- 環状及び非環状エーテル、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-t-ブチルエーテル、ジメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、
- アミド化合物、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノン、
- スルホキシド及びスルホン化合物、例えばスルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、
- シアノ-、ニトロ-、クロロ-又はアルキル-置換アルカン又は芳香族炭化水素、例えばアセトニトリル、バレロニトリル、アジポニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン

10

20

30

40

50

からなる群から選択され得る。

【0024】

より好ましくは、有機溶媒がステップa)を実施するために使用される場合、有機溶媒は、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、バレロニトリル及びアセトニトリルからなる群から選択され得る。

【0025】

ステップa)を行うために溶媒が使用される場合、好ましい実施形態によれば、有機溶媒は無水である。水分含量は、好ましくは、5,000ppm未満、より好ましくは1,000ppm未満、より好ましくは500ppm未満、より好ましくは100ppm未満、更により好ましくは50ppm未満であり得る。

10

【0026】

前記ビス(クロロスルホニル)イミド又はその塩は、オニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物と反応させられる。

【0027】

ステップa)を実施するための好適なオニウムハロゲン化物は、とりわけ、オニウム塩化物、オニウムヨウ化物及びオニウム臭化物から選択され得る。オニウムハロゲン化物は、好ましくは、異なるハロゲン化物によるビス(クロロスルホニル)イミド中の1つ又は両方の塩素原子の起こり得る置換を回避するためにオニウム塩化物である。

【0028】

本発明のフレームワークにおいて、カチオン「オニウム」は、当業者にとって通常の意味を有する。

20

【0029】

オニウムカチオンの例としては、ホスホニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、フルオロニウムカチオン、クロロニウムカチオン、プロモニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、セレノニウムカチオン、テルロニウムカチオン、アルソニウムカチオン、スチボニウムカチオン、ビスマトニウム(bismutonium)カチオン；イミニウムカチオン、ジアゼニウムカチオン、ニトロニウムカチオン、ジアゾニウムカチオン、ニトロソニウムカチオン、ヒドラゾニウムカチオン、ジアゼニウムジカチオン、ジアゾニウムジカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、第四級アンモニウムカチオン、第三級アンモニウムカチオン、第二級アンモニウムカチオン、第一級アンモニウムカチオン、アンモニウム NH_4^+ カチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、グアニジニウムカチオン、イソウロニウムカチオン及びイソチウロニウムカチオンが挙げられる。

30

【0030】

これらの中で、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、第四級アンモニウムカチオン、第三級アンモニウムカチオン、第二級アンモニウムカチオン、第一級アンモニウムカチオン、アンモニウム NH_4^+ カチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、グアニジニウムカチオン、及びイソウロニウムカチオンがより好ましい。

40

【0031】

これらのタイプのオニウムカチオンの例としては：

- イミダゾリウムカチオン、例えば1,3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘプチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-デシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-アリル-3-エチルイミダゾ

50

リウムカチオン、1 - アリル - 3 - ブチルイミダゾリウムカチオン、1, 3 - ジアリルイミダゾリウムカチオン、1 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - ヘキシル - 2, 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、及び1 - ヘキサデシル - 2, 3 - メチルイミダゾリウムカチオンなど；

- ピリジニウムカチオン、例えば1 - エチルピリジニウムカチオン、1 - ブチルピリジニウムカチオン、1 - ヘキシルピリジニウムカチオン、1 - オクチルピリジニウムカチオン、1 - エチル - 3 - メチルピリジニウムカチオン、1 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルピリジニウムカチオン、1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウムカチオン、1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウムカチオン、1 - オクチル - 4 - メチルピリジニウムカチオン、1 - ブチル - 3, 4 - ジメチルピリジニウムカチオン、及び1 - ブチル - 3, 5 - ジメチルピリジニウムカチオンなど；

10

- 第四級アンモニウムカチオン、例えばテトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラプロピルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン、テトラヘブチルアンモニウムカチオン、テトラヘキシルアンモニウムカチオン、テトラオクチルアンモニウムカチオン、トリエチルメチルアンモニウムカチオン、プロピルトリメチルアンモニウムカチオン、ジエチル - 2 - メトキシエチルメチルアンモニウムカチオン、メチルトリオクチルアンモニウムカチオン、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、2 - ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムカチオン、トリメチルフェニルアンモニウムカチオン、ベンジルトリメチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリブチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリエチルアンモニウムカチオン、ジメチルジステアリルアンモニウムカチオン、ジアリルジメチルアンモニウムカチオン、2 - メトキシエトキシメチルトリメチルアンモニウムカチオン、N - メトキシトリメチルアンモニウムカチオン、N - エトキシトリメチルアンモニウムカチオン、N - プロポキシトリメチルアンモニウムカチオン及びテトラキス（ペンタフルオロエチル）アンモニウムカチオンなど；

20

- 第三級アンモニウムカチオン、例えばトリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、ジエチルメチルアンモニウムカチオン、ジメチルエチルアンモニウムカチオン、ジブチルメチルアンモニウムカチオン、及び4 - アザ - 1 - アゾニアビシクロ [2 . 2 . 2] オクタンカチオンなど；

30

- 第二級アンモニウムカチオン、例えばジメチルアンモニウムカチオン、ジエチルアンモニウムカチオン、及びジブチルアンモニウムカチオンなど；

- 第一級アンモニウムカチオン、例えばメチルアンモニウムカチオン、エチルアンモニウムカチオン、ブチルアンモニウムカチオン、ヘキシルアンモニウムカチオン、及びオクチルアンモニウムカチオンなど；

- アンモニウムカチオン NH_4^+ ；

- ピペリジニウムカチオン、例えば1 - プロピル - 1 - メチルピペリジニウムカチオン及び1 - (2 - メトキシエチル) - 1 - メチルピペリジニウムカチオンなど；

- ピロリジニウムカチオン、例えば1 - プロピル - 1 - メチルピロリジニウムカチオン、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムカチオン、1 - ヘキシル - 1 - メチルピロリジニウムカチオン、及び1 - オクチル - 1 - メチルピロリジニウムカチオンなど；

40

- モルホリニウムカチオン、例えば4 - プロピル - 4 - メチルモルホリニウムカチオン及び4 - (2 - メトキシエチル) - 4 - メチルモルホリニウムカチオンなど；

- ピラゾリウムカチオン、例えば2 - エチル - 1, 3, 5 - トリメチルピラゾリウムカチオン、2 - プロピル - 1, 3, 5 - トリメチルピラゾリウムカチオン、2 - ブチル - 1, 3, 5 - トリメチルピラゾリウムカチオン、及び2 - ヘキシル - 1, 3, 5 - トリメチルピラゾリウムカチオンなど；

- グアニジニウムカチオン、例えばグアニジニウムカチオン及び2 - エチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジニウムカチオンなど；並びに

- イソウロニウムカチオン、例えば2 - エチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルイソ

50

ウロニウムカチオンなどが挙げられる。

【0032】

第四級アンモニウムカチオン、第三級アンモニウムカチオン、第二級アンモニウムカチオン、第一級アンモニウムカチオン、及びアンモニウムカチオン NH_4^+ 、とりわけ上記のリストに具体的に引用されたものがより好ましい。アンモニウムカチオン NH_4^+ が最も好ましいオニウムカチオンである。

【0033】

好ましい実施形態によれば、ステップa)において使用されるオニウムハロゲン化物は無水である。水分含量は、好ましくは、5,000ppm未満、より好ましくは1,000ppm未満、より好ましくは500ppm未満、より好ましくは100ppm未満、更により好ましくは50ppm未満であり得る。

【0034】

ステップa)におけるオニウムハロゲン化物対ビス(クロロスルホニル)イミド又はその塩のモル比は、0.001:1~20:1、特に0.1:1~10:1、より特に0.5:1~5:1の範囲であり得る。更により特に、それは約1:1であり得る。

【0035】

ステップa)における反応は、35~150、特に50~110、より特に55~95の範囲の温度で実施され得る。幾つかの温度増分は、この範囲、例えば2で行われ得る。

【0036】

好ましくは、ステップa)における反応は、大気圧で実施されるが、大気圧よりも下又は上、例えば800mbar~1.2barで作業することは、排除されない。

【0037】

ステップa)における反応は、有利には、水分汚染を回避するために不活性雰囲気下で実施され得る。

【0038】

ステップa)における反応は、バッチ方式、半バッチ方式又は連続方式で実施され得る。

【0039】

好ましい実施形態によれば、ビス(クロロスルホニル)イミドは、それを融解した熔融状態でステップa)において使用するために、任意の公知の方法によって予熱される。次いで、オニウムハロゲン化物はそれに添加され得る。

【0040】

使用されるオニウムハロゲン化物のオニウムカチオンの種類に応じて、ステップa)において実施される反応は、ビス(クロロスルホニル)イミド(CSI)の対応するオニウム塩の形成をもたらす。特に塩化アンモニウムなどの、アンモニウムハロゲン化物が使用される場合により特に、アンモニウムビス(クロロスルホニル)イミド NH_4CSI が形成される。

【0041】

ハロゲン化水素(フッ化水素以外の)が、ステップa)において実施される反応で副産物として形成される。この副産物は、当業者に公知の従来法によって取り除かれ得る。より有利には、それは、或いはまた、とりわけ、本発明によるプロセスのステップa)において使用され得るオニウムハロゲン化物を調製するために、リサイクルされ得る。当業者に周知の任意の手段がこの点で用いられ得る。特に、その単離後に、ハロゲン化水素は、その後の反応に再び関与する前に精製され得る。アルカリ金属水酸化物(又はその水和物)が、本発明のプロセスのステップc)を実施するためのアルカリ金属塩として使用される本発明の特定の実施形態によれば、ステップa)において形成されたハロゲン化水素副産物は、ステップa)を実施するために有利に使用され得るオニウムハロゲン化物を調製するためにステップc)において形成されたオニウム水酸化物副産物と反応させられ得る

10

20

30

40

50

。そのような反応がそれに従って実施され得る条件は、当業者に公知である。とりわけ、それぞれの副産物は、単離され、前記反応へのそれらの再関与前に更に精製され得る。そのようなリサイクリングループは、プロセスのコスト効率及び環境影響を改善するために非常に好適である。

【0042】

ステップb)を実施する前に、CSIのオニウム塩は、とりわけ残留オニウムハロゲン化物を排出するための、真空、及び/又は1回以上の洗浄などの、当業者に周知である任意の精製方法によって、特にそのような方法に限定されることなしに、更に精製され得る。好ましい実施形態によれば、ステップa)の終わりに得られたbCSIのオニウム塩は、いかなる更なる精製処理もなしにステップb)に直接使用される。

10

【0043】

本発明の1つの目的は、本発明による方法の、ステップa)の終わりに又は上に記載されたようなステップa)の後の及びステップb)の前に実施され得る任意選択のステップのいずれかの終わりに得られた、得られる又は得ることができるCSIのオニウム塩である。そのようなオニウム塩は、好ましくは、ステップa)が溶媒なしに又はできるだけ低い溶媒の量で実施される実施形態に従って得られる。これは、好ましくはNH₄CSIである。

【0044】

有利には、CSIのそのようなオニウム塩は、非常に高い純度を有する。それは、

- 90重量%超、好ましくは95重量%超、より好ましくは99重量%~100重量%のCSIのオニウム塩の純度；及び/又は

20

- 5重量%未満、好ましくは4重量%未満、3重量%未満、2重量%未満、1重量%未満、例えば0重量%~1重量%、若しくは0.001重量%~1重量%の、好ましくは0.0重量%(装置の検出限界に基づいて)に等しい溶媒の含有量；及び/又は

- 15ppm未満、特に10ppm未満、より特に5ppm未満、更により特に1ppm未満の全有機炭素含有量(TOC)レベルを示し得る。

【0045】

好ましくは、CSIのそのようなオニウム塩は、以下の含有量のアニオン(それは、ビス(クロロスルホニル)イミドのオニウム塩それ自体とは異なる化合物である)：

30

- 10,000ppm未満、好ましくは5,000ppm未満、より好ましくは1,000ppm未満、より好ましくは500ppm未満、より好ましくは100ppm未満、より好ましくは50ppm未満、より好ましくは20ppm未満の塩化物(Cl⁻)含有量；及び/又は

- 10,000ppm未満、好ましくは5,000ppm未満、より好ましくは1,000ppm未満、より好ましくは500ppm未満、より好ましくは100ppm未満、より好ましくは50ppm未満、より好ましくは20ppm未満のフッ化物(F⁻)含有量；及び/又は

- 30,000ppm未満、好ましくは10,000ppm未満、より好ましくは5,000ppm未満の硫酸イオン(SO₄²⁻)含有量を示し得る。

40

【0046】

好ましくは、それは、以下の金属元素の含有量：

- 1,000ppm未満、好ましくは800ppm未満、より好ましくは500ppm未満の鉄(Fe)含有量；及び/又は

- 1,000ppm未満、好ましくは800ppm未満、より好ましくは500ppm未満のクロム(Cr)含有量；及び/又は

- 1,000ppm未満、好ましくは800ppm未満、より好ましくは500ppm未満のニッケル(Ni)含有量；及び/又は

- 1,000ppm未満、好ましくは100ppm未満、より好ましくは10ppm未

50

満の亜鉛 (Zn) 含有量 ; 及び / 又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満の銅 (Cu) 含有量 ; 及び / 又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満のビスマス (Bi) 含有量

を示し得る。

【0047】

加えて、それは、

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のナトリウム (Na) 含有量 ; 及び / 又は

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のカリウム (K) 含有量

を示し得る。

【0048】

その非常に高い純度のおかげで、本発明による方法によって得られる、好ましくはNH₄CSIである、そのようなCSIのオニウム塩は、本明細書で以下に記載されるようにFSIのオニウム塩を合成するための中間生成物として有利に使用され得る。

【0049】

ステップb)

本発明によれば、CSIのオニウム塩は、FSIのオニウム塩を製造するためにステップb)においてオニウムフッ化物と反応させられる。

【0050】

ステップb)において使用されるオニウムフッ化物のカチオンオニウムは、有利には、ステップa)に関連して上で記載されたオニウムカチオンのリストの中で選択され得る。それは、好ましくは、ステップa)において使用されたオニウムハロゲン化物のカチオンオニウムと同じものであるが、それは、或いはまた、異なるものであり得る。

【0051】

好ましくは、ステップb)において使用されるオニウムフッ化物は、フッ化アンモニウムNH₄F若しくはその付加体又は任意のそれらの組合せである。更により好ましくは、ステップb)において使用されるオニウムフッ化物は、NH₄Fである。

【0052】

オニウムフッ化物は、市販品であり得るか、又は公知の方法によって製造され得る。

【0053】

ステップb)におけるオニウムフッ化物対CSIのオニウム塩のモル比は、2:1~20:1、特に2:1~5:1、より特に2:1~3:1、更により特に2:1~2.5:1の範囲であり得る。興味深いことには、本発明は、NH₄FSIを形成するために大量のNH₄Fを必要とする最先端のプロセスと比較してCSIオニウム塩をフッ素化するのに十分な量だけのオニウムフッ化物を使用することを可能にする。これは、CSIのオニウム塩を伴うフッ素化反応からビス(クロロスルホニル)イミドを伴うカチオン交換反応を2つの異なるステップに分離する本発明によって可能にされる。このようにして、ステップb)において使用されるオニウムフッ化物は、ビス(クロロスルホニル)イミドとの二次反応で台無しにされない。代わりに、それはビス(クロロスルホニル)イミドのオニウム塩のフッ素化に専念する。

【0054】

好ましい実施形態によれば、オニウムフッ化物は無水である。水分含量は、好ましくは、5,000 ppm未満、より好ましくは1,000 ppm未満、更により好ましくは500 ppm未満であり得る。

【0055】

ステップb)における反応は、好ましくは、有機溶媒中で実施される。前記有機溶媒は、非プロトン性有機溶媒、好ましくは :

10

20

30

40

50

- 環状及び非環状カーボネート、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、
 - 環状及び非環状エステル、例えばガンマ - ブチロラクトン、ガンマ - バレロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸プロピル、酢酸ブチル、
 - 環状及び非環状エーテル、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル - t - ブチルエーテル、ジメトキシメタン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキサン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキサン、1, 4 - ジオキサン、
 - アミド化合物、例えばN, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルオキサゾリジノン、
 - スルホキシド及びスルホン化合物、例えばスルホラン、3 - メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、
 - シアノ - 、ニトロ - 、クロロ - 又はアルキル - 置換アルカン又は芳香族炭化水素、例えばアセトニトリル、バレロニトリル、アジポニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン
- から選択され得る。

【0056】

好ましい実施形態によれば、有機溶媒は、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、バレロニトリル及びアセトニトリルからなる群から選択される。

【0057】

好ましい実施形態によれば、ステップb)において使用され得る有機溶媒は無水である。水分含量は、好ましくは、5, 000 ppm未満、より好ましくは1, 000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満、より好ましくは100 ppm未満、更により好ましくは50 ppm未満であり得る。

【0058】

溶媒(最小量)がステップa)において使用される場合、ステップb)を実施するために同じ溶媒を選択することが好ましい。それは、ステップa)及びb)を引き続いて行うことを可能にする。しかしながら、これは必須ではない。

【0059】

一実施形態において、ステップa)から得られたCSIのオニウム塩は、溶液を形成するための量のステップb)を実施するために選ばれた有機溶媒に溶解させられ得る。別の実施形態において、オニウムフッ化物は、懸濁液を形成するための量のステップb)を実施するために選ばれた有機溶媒に懸濁させられ得る。本発明によれば、ステップb)の下で反応を行い、FSIのオニウム塩を調製するために、そのような得られた溶液及び懸濁液を組み合わせることは可能であり得る。

【0060】

ステップb)における反応は、0 ~ 200、好ましくは30 ~ 100の温度で実施され得る。好ましくは、反応は、大気圧で実施されるが、大気圧よりも下又は上、例えば800 mbar ~ 1.2 barで作業することは排除されない。

【0061】

反応は、バッチ方式、半バッチ方式又は連続方式で実施され得る。

【0062】

オニウム塩化物が、ステップb)において実施される反応で副産物として形成される。この副産物は、当業者に公知の従来法によって取り除かれ得る。より有利には、それが本発明のフレームワークで好適なオニウムハロゲン化物であるように、それは、或いはまた、ステップa)を実施するためにそれを用いてリサイクルされ得る。当業者は、オニウム塩化物タイプの副産物を反応媒体から単離する方法を知っている。リサイクリング操作は、オニウム塩化物をステップa)において使用する前にオニウム塩化物の1つ以上の精製

10

20

30

40

50

ステップを含み得る。当業者に公知の任意の従来法がこの点で用いられ得る。そのようなリサイクリングループは、プロセスのコスト効率及び環境影響を改善するために非常に好適である。

【0063】

CSIのオニウム塩を本発明に従ってオニウムフッ化物と反応させることによって、FSIのオニウム塩を得ることができる。

【0064】

本出願の別の目的は、ビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI)のアルカリ塩の製造方法であって、

a) ビス(クロロスルホニル)イミド又はその塩をオニウムフッ化物以外のオニウムハロゲン化物と反応させてビス(クロロスルホニル)イミドのオニウム塩(CSIのオニウム塩)を製造するステップ(ここで、このステップは、溶媒の不在下で又はステップa)に

10

関与する反応混合物の総重量を基準として5重量%未満の溶媒の存在下で、溶融ビス(クロロスルホニル)イミド(又はそのオニウム塩)で実施される)、

b) CSIのオニウム塩をオニウムフッ化物と反応させてビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI)のオニウム塩を製造するステップ、

c) FSIの前記オニウム塩をアルカリ金属塩と反応させてビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI)のアルカリ金属塩を得るステップ

を含む方法である。

【0065】

20

ステップa)及びb)は上で記載されている。CSIのオニウム塩がそれによって得られる。1つ以上の任意選択のステップが、ステップb)の後に及びステップc)を実施する前に行われ得る。本方法は、したがって、FSIのオニウム塩の分離、濃縮、結晶化、洗浄、及び/若しくは乾燥並びに/又は反応媒体(そのような媒体は、ステップb)において実施される反応から生じる)への塩基性化合物の添加から選択される少なくとも1つの更なるステップを含み得る。これらのステップのそれぞれは、繰り返され得るし、それらのシーケンスは、任意の順にあり得る。

【0066】

そのような更なるステップは、例えば、FSIのオニウム塩を反応媒体から単離するための、1つ以上の分離ステップであり得る。これは、例えば、ステップb)において使用され得るものとは異なる溶媒がステップc)において使用される場合に必要とされ得る。この分離は、当業者に公知の任意の典型的な分離手段によって、例えば濾過(例えば加圧下若しくは真空下)又はデカンテーションによって行われ得る。液-液抽出もまた、必要な場合いつでも行うことができる。

30

【0067】

ステップb)の終わりに得られたFSIのオニウム塩を更に精製するために、追加のステップは、例えばガス状アンモニア、アンモニア水、アミン、アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、パルミチン酸塩、プロピオン酸塩又はシュウ酸塩からなる群から選択される、塩基性化合物を、反応媒体に添加することに存する。塩基性化合物/ビス(フルオロスルホニル)イミドのオニウム塩のモル比は、0.001:1~10:1、好ましくは0.005:1~5:1、より好ましくは0.005:1~3:1の範囲であり得る。塩基性化合物の添加中の温度は、0~100、好ましくは0~90、好ましくは15~60の範囲であり得、有利にはステップb)よりも同じ温度であり得る。

40

【0068】

また精製目的のために、FSIのオニウム塩の1つ以上の結晶化ステップが、典型的には1つ以上の沈澱溶媒を用いて、行われ得る。この点で、加熱することによって、圧力を低下させることによって、又は両方で、反応媒体中に場合により存在する有機溶媒の一部を典型的には蒸発させることによって、反応媒体内でFSIのオニウム塩を先ず濃縮することが可能であり得る。当業者は、蒸留などの、そうするための任意の公知の方法を用い

50

得る。沈澱溶媒は、好ましくは、ステップ b) において場合により使用される有機溶媒内に高度に可溶性である、且つ F S I のオニウム塩にとって貧溶媒である有機溶媒の中で選択される。前記沈澱溶媒は、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、及び四塩化炭素のようなハロゲン化溶媒；クロロベンゼンジクロロベンゼン及びトルエンのような置換芳香族炭化水素溶媒；シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、及び *I s o p a r T M* のようなアルカン溶媒からなる群から；好ましくはジクロロメタン及びジクロロエタンの中で選択され得る。或いはまた、それと組み合わせて又は追加の別個の結晶化ステップにおいて、沈澱溶媒は、ハロゲン化アルコールから選択され得る。したがって、ハロゲン化アルコールは、好ましくは、ノナフルオロ - *t e r t* - ブタノール ($(C F_3)_3 C O H$)、ヘキサフルオロイソプロパノール ($(C F_3)_2 C H O H$)、ペンタフルオロフェノール、ジフルオロエタノール ($H C F_2 C H_2 O H$)、及びトリフルオロエタノール ($C F_3 C H_2 O H$) からなる群から選択され得、より好ましくは、ジフルオロエタノール及びトリフルオロエタノールから選択され得、更により好ましくは、トリフルオロエタノールである。使用される沈澱溶媒にかかわらず、それは、単独で、上でリストアップされたものの 1 つなどの別の沈澱溶媒と組み合わせて又は例えば、エチルメチルカーボネート (E M C)、及びジメチルカーボネート (D M C) のようなカーボネート；酢酸エチル、酢酸ブチル、及びプロピオン酸エチルのようなエステル；バレロニトリル、及びアセトニトリルのようなニトリル化合物；1, 4 - ジオキサンのような環状エーテルからなる群から選択される、別の溶媒と組み合わせて使用され得る。そのような 1 つ以上の結晶化ステップは、任意選択的に、国際公開第 2 0 2 0 / 0 9 9 5 2 7 号パンフレットに記載されているように行われ得る。

【 0 0 6 9 】

ステップ b) の後に及びステップ c) の前に行われ得るあり得る更なるステップの中で、F S I のオニウム塩の 1 つ以上の洗浄ステップが、任意の好適な溶媒、とりわけステップ b) 及び / 又はステップ c) を実施するために場合により使用されるものと同じものを使って行われ得る。

【 0 0 7 0 】

1 つ以上の乾燥ステップがまた、乾燥した F S I のオニウム塩を得るために、ステップ b) に後に及びステップ c) の前に実施され得る。そのような乾燥ステップは、典型的には、減圧下で及び / 若しくは加熱により並びに / 又は不活性ガス流、典型的には窒素流を使って、当業者に公知の任意の手段によって実施され得る。

【 0 0 7 1 】

有利には、本発明による方法の、ステップ b) の終わりに又は上で記載されたその後の任意選択のステップの 1 つ若しくは幾つかの後に得られた F S I のオニウム塩は、非常に高い純度を有する。それは、

- 9 0 重量 % 超、好ましくは 9 5 重量 % 超、より好ましくは 9 9 重量 % ~ 1 0 0 重量 % のビス (フルオロスルホニル) イミドのオニウム塩の純度；及び / 又は

- 5 重量 % 未満、4 重量 % 未満、3 重量 % 未満、2 重量 % 未満、1 重量 % 未満、例えば 0 重量 % ~ 1 重量 % 又は 0 . 0 0 1 重量 % ~ 1 重量 % の溶媒の含有量；及び / 又は

- 1 5 p p m 未満、特に 1 0 p p m 未満、より特に 5 p p m 未満、更により特に 1 p p m 未満の全有機炭素含有量 (T O C) レベル

を示し得る。

【 0 0 7 2 】

本発明の 1 つの目的は、したがって、上で記載されたようにステップ b) 又は上に記載されたようなステップ b) の後に及びステップ c) の前に実施され得る任意選択のステップのいずれかの終わりに、得られた、得られる又は得ることができる、F S I のオニウム塩に関する。

【 0 0 7 3 】

好ましくは、それは、アニオン (それは、ビス (フルオロスルホニル) イミドのオニウム塩それ自体とは異なる化合物である) の以下の含有量：

10

20

30

40

50

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは1,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満、より好ましくは100 ppm未満、より好ましくは50 ppm未満、より好ましくは20 ppm未満の塩化物 (Cl^-) ; 及び / 又は

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは1,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満、より好ましくは100 ppm未満、より好ましくは50 ppm未満、より好ましくは20 ppm未満のフッ化物 (F^-) ; 及び / 又は

- 30,000 ppm未満、好ましくは10,000 ppm未満、より好ましくは5,000 ppm未満の硫酸イオン (SO_4^{2-}) 含有量を示し得る。 10

【0074】

好ましくは、それは、以下の金属元素の含有量：

- 1,000 ppm未満、好ましくは800 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満の鉄 (Fe) 含有量 ; 及び / 又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは800 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のクロム (Cr) 含有量 ; 及び / 又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは800 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のニッケル (Ni) 含有量 ; 及び / 又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満の亜鉛 (Zn) 含有量 ; 及び / 又は 20

- 1,000 ppm未満、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満の銅 (Cu) 含有量 ; 及び / 又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満のビスマス (Bi) 含有量

を示し得る。

【0075】

加えて、それは、

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のナトリウム (Na) 含有量、及び / 又は 30

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のカリウム (K) 含有量

を示し得る。

【0076】

その非常に高い純度のおかげで、本発明による方法によって得られる、好ましくは NH_4FSI である、FSIのオニウム塩は、本明細書で以下に記載されるように、別のビス(フルオロスルホニル)イミド塩、とりわけビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩を合成するための中間生成物として有利に使用され得る。

【0077】

ステップc)

FSIのオニウム塩は、有利には、更なる反応に再び関与する。本当に、本発明による方法は、ビス(フルオロスルホニル)イミドのアルカリ金属塩 (FSIのアルカリ塩) を得るために、FSIのオニウム塩をアルカリ金属塩と反応させることに存する更なるステップc)を含む。 40

【0078】

FSIのオニウム塩は、アルカリ金属塩の種類に応じて、そのようなものとして又は溶媒に可溶化されて使用され得る。好ましい実施形態によれば、FSIのオニウム塩は、本明細書で以下「アルカリ化溶媒」と呼ばれる、有機溶媒に可溶化される。アルカリ化溶媒は、ステップb)において場合により使用される反応溶媒と同じもの又はそれとは異なるものであり得る。有利には、ステップc)のアルカリ化溶媒は、ステップb)において場 50

合により使用される反応溶媒と同じものである。前記アルカリ化溶媒は、非プロトン性有機溶媒、好ましくは：

- 環状及び非環状カーボネート、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、
 - 環状及び非環状エステル、例えばガンマ - ブチロラクトン、ガンマ - バレロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸プロピル、酢酸ブチル、
 - 環状及び非環状エーテル、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル - t - ブチルエーテル、ジメトキシメタン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキサン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキサン、1, 4 - ジオキサン、
 - アミド化合物、例えばN, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルオキサゾリジノン、
 - スルホキシド及びスルホン化合物、例えばスルホラン、3 - メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、
 - シアノ - 、ニトロ - 、クロロ - 又はアルキル - 置換アルカン又は芳香族炭化水素、例えばアセトニトリル、バレロニトリル、アジポニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン
- から選択され得る。

【0079】

好ましい実施形態によれば、アルカリ化溶媒は、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、バレロニトリル及びアセトニトリルからなる群から選択される。

【0080】

アルカリ金属塩は、リチウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩からなる群から選択され得る。好ましくは、アルカリ金属塩は、リチウム塩であり、本発明による方法によって得られるFSIのアルカリ金属塩は、FSIのリチウム塩である。

【0081】

アルカリ金属塩の例としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水酸化物水和物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属フッ化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、アルキルアルカリ金属化合物、アルカリ金属酢酸塩、及びアルカリ金属シュウ酸塩が挙げられる。好ましくは、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属水酸化物水和物がステップc)において使用され得る。アルカリ金属塩がリチウム塩である場合、リチウム塩は、水酸化リチウムLiOH、水酸化リチウム水和物LiOH · H₂O、炭酸リチウムLi₂CO₃、炭酸水素リチウムLiHCO₃、塩化リチウムLiCl、フッ化リチウムLiF、CH₃OLi及びEtOLiなどのリチウムアルコキシド化合物；EtLi、BuLi及びt-BuLiなどのアルキルリチウム化合物、酢酸リチウムCH₃COOLi、及びシュウ酸リチウムLi₂C₂O₄からなる群から選択され得る。好ましくは、水酸化リチウムLiOH又は水酸化リチウム水和物LiOH · H₂Oがステップc)において使用され得る。

【0082】

前記アルカリ金属塩は、固体として、純液体として又は水溶液若しくは有機溶液としてステップc)において添加され得る。

【0083】

ステップc)において使用されるアルカリ金属塩 / FSIのオニウム塩のモル比は、好ましくは、0.5 : 1 ~ 5 : 1、より好ましくは0.9 : 1 ~ 2 : 1、更により好ましくは1 : 1 ~ 1.5 : 1に含まれる。

【0084】

ステップc)における反応は、0 ~ 50、より好ましくは15 ~ 35の温度、更により好ましくは約室温で実施され得る。好ましくは、反応は、大気圧で実施されるが

10

20

30

40

50

、大気圧よりも下又は上、例えば 5 m b a r ~ 1 . 5 b a r、好ましくは 5 m b a r ~ 1 0 0 m b a r で作業することは、排除されない。

【 0 0 8 5 】

更なる処理が、非常に純粋な F S I のアルカリ金属塩を回収するために実施され得る。反応媒体は、ステップ c) で使用されるアルカリ金属塩が水溶液である場合にはとりわけ、二相性 (水性 / 有機) 溶液であり得る。この場合に、本方法は、相分離ステップを含み得、そのステップ中に、水相は除去され、F S I のアルカリ金属塩は有機相に回収される。追加のステップは、濾過、濃縮、抽出、再結晶、クロマトグラフィーによる精製、乾燥及び / 又は配合を含み得る。

【 0 0 8 6 】

本発明のプロセスによるステップ c) を実施することによって、オニウム塩が副産物として形成される。この副産物は、当業者に公知の従来法によって取り除かれ得る。より有利には、それは、或いはまた、オニウムフッ化物以外のステップ a) において使用され得るオニウムハロゲン化物及び / 又はステップ b) において使用され得るオニウムフッ化物を調製するためにリサイクルされ得る。当業者に公知の任意の方法がこの点で用いられ得る。反応媒体からのオニウム塩の単離後に、1 つ以上の乾燥操作、並びにオニウム塩の精製操作が実施され得る。例えば、米国特許第 4 0 7 5 3 0 6 号明細書に描かれている方法がオニウム塩を乾燥させるために用いられ得る。任意の従来法もこれに用いられ得る。アルカリ金属水酸化物 (又はその水和物) が、ステップ c) を実施するためのアルカリ金属塩として使用される本発明によるプロセスの特定の実施形態によれば、オニウム水酸化物が副産物として形成される。この副産物は、当業者に公知の従来法によって取り除かれ得る。より有利には、それは、或いはまた、オニウムフロオリド以外のステップ a) において使用され得るオニウムハロゲン化物を調製するためにとりわけ、リサイクルされ得る。より特に、ステップ c) において形成されるオニウム水酸化物副産物は、ステップ a) を実施するために使用され得るオニウムハロゲン化物を調製するために、ステップ a) において形成されるハロゲン化水素と反応させられ得る。当業者は、そのような反応を実施することができる条件を知っている。そのようなリサイクリンググループは、プロセスのコスト効率及び環境影響を改善するために非常に好適である。

【 0 0 8 7 】

一般的に言えば、溶媒、試薬等を含めて、本発明による方法において使用される全ての原料は、好ましくは、非常に高い純度判定基準を示し得る。好ましくは、N a、K、C a、M g、F e、C u、C r、N i、Z n などの金属成分のそれらの含有量は、1 0 p p m 未満、より好ましくは 2 p p m 未満である。

【 0 0 8 8 】

加えて、本発明による方法のステップのいくつか又は全てのステップは、有利には、反応媒体の腐食に耐えることができる装置中で実施される。この目的のために、H a s t e l l o y (登録商標) ブランドで販売される、モリブデン、クロム、コバルト、鉄、銅、マンガン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、炭素及びタングステンに基づく合金、又は名称 I n c o n e l (登録商標) 又は M o n e l ^{T M} で販売される、銅及び / 若しくはモリブデンが添加されているニッケル、クロム、鉄及びマンガンの合金、より特に H a s t e l l o y C 2 7 6 又は I n c o n e l 6 0 0、6 2 5 若しくは 7 1 8 合金など、耐腐食性である材料が、反応媒体と接触する部品用を選択される。オーステナイト鋼、より特に 3 0 4、3 0 4 L、3 1 6 又は 3 1 6 L ステンレス鋼などの、ステンレス鋼も選択され得る。最大でも 2 2 重量 %、好ましくは 6 % ~ 2 0 % の、より優先的には 8 % ~ 1 4 % のニッケル含有量を有する鋼が使用される。3 0 4 及び 3 0 4 L 鋼は、8 % ~ 1 2 % で変動するニッケル含有量を有し、3 1 6 及び 3 1 6 L 鋼は、1 0 % ~ 1 4 % で変動するニッケル含有量を有する。より特に、3 1 6 L 鋼が選らばれる。反応媒体の腐食に対して耐性があるポリマー化合物からなるか、又はそれでコーティングされた装置も使用され得る。特に、P T F E (ポリテトラフルオロエチレンつまりテフロン) 又は P F A (パーフルオロアルキル樹脂) などの材料が挙げられ得る。ガラス装置も使用され得る。同等の材

10

20

30

40

50

料を使用することは、本発明の範囲外ではないであろう。反応媒体と接触するのに好適であることができる他の材料として、黒鉛誘導体も挙げられ得る。濾過用の材料は、使用される媒体に適合していなければならない。フッ素化ポリマー（PTFE、PFA）、ロードされたフッ素化ポリマー（Vitron™）、並びにポリエステル（PET）、ポリウレタン、ポリプロピレン、ポリエチレン、綿、及び他の適合性材料を使用することができる。

【0089】

有利には、本発明による方法によって得られるFSIのアルカリ金属塩は、非常に高い純度を有する。それは、90%超、好ましくは95%超、より好ましくは99%~100%の塩の純度を示し得る。

10

【0090】

好ましくは、それは、以下のアニオン（それは、FSIそれ自体のアルカリ金属塩とは異なる化合物である）の含有量：

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは1,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満、より好ましくは100 ppm未満、より好ましくは50 ppm未満、より好ましくは20 ppm未満の塩化物（Cl⁻）含有量；及び/又は

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは1,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満、より好ましくは100 ppm未満、より好ましくは50 ppm未満、より好ましくは20 ppm未満のフッ化物（F⁻）含有量；及び/又は

20

- 30,000 ppm未満、好ましくは10,000 ppm未満、より好ましくは5,000 ppm未満の硫酸イオン（SO₄²⁻）含有量を示し得る。

【0091】

好ましくは、それは、以下の金属元素の含有量：

- 1,000 ppm未満、好ましくは800 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満の鉄（Fe）含有量；及び/又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは800 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のクロム（Cr）含有量；及び/又は

30

- 1,000 ppm未満、好ましくは800 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のニッケル（Ni）含有量；及び/又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満の亜鉛（Zn）含有量；及び/又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満の銅（Cu）含有量；及び/又は

- 1,000 ppm未満、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満のビスマス（Bi）含有量

を示し得る。

【0092】

加えて、FSIのアルカリ塩がNaFSIではない場合、それは、

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のナトリウム（Na）含有量

を示し得る。

40

【0093】

加えて、FSIのアルカリ金属塩がKFSIではない場合、それは、

- 10,000 ppm未満、好ましくは5,000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満のカリウム（K）含有量

を示し得る。

【0094】

50

その非常に高い純度のおかげで、本発明による方法によって得られる、F S Iのアルカリ金属塩、好ましくはL i F S Iは、バッテリー用の電解質組成物において有利に使用され得る。

【0095】

参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願、及び刊行物の開示が、ある用語を不明確にし得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0096】

本発明は、これから、実例として与えられる、且つ決して本明細書又は特許請求の範囲を限定することを意図しない、実施例において更に説明される。

10

【実施例】

【0097】

実施例1 ビス(クロロスルホニル)イミドアンモニウム塩形成

3口の250 mLガラスフラスコに、温度計、機械攪拌4羽根シャフト及びスクリー型固体添加ヘッドを備え付け、フラスコを、PTFEチュービングを介してKOH-スクラパーに接続した。この系を、使用前に30分にわたってアルゴンでフラッシュした。ビス(クロロスルホニル)イミド(52.6 g、244 mmol)を、グローブボックス中で溶融させ、フラスコ中へアルゴン下でカニュール挿入し、次いで約50 で予熱した。無水塩化アンモニウム(12.8 g、239 mmol)を固体薬注スクリー型ガラス装置へ装填し、アルゴン流下で0.5 hにわたって徐々に添加した。混合物が58.2 に達し、ガス発生が止まるまで、混合物を60 で1 hの間中、次いで75~80 で2 hにわたって加熱した。HClをKOH-スクラパー中で中和し、塩素含有量をイオンクロマトグラフィーによって回復した。NH₄CSIを無色の非常に粘度が高い油(51.4 g)として単離した。

20

【0098】

実施例2 ビス(フルオロスルホニル)イミドアンモニウム塩形成

実施例1において得られた生成物を、45 で15分にわたって磁気攪拌下でエチルメチルカーボネート(50 g)に溶解させた。この溶液を室温に冷却し、40 で15分にわたって予熱されたエチルメチルカーボネート(100 g)中の無水NH₄F(18.3 g、493 mmol)の懸濁液中へアルゴン下でカニュール挿入した。白色懸濁液が急速に観察され、混合物を73 で3 hの間中攪拌した。冷却後に、懸濁液を空気中で吸引下に濾過した。得られた濾液は、¹⁹F-NMR分析によって測定されるように、45.7 gのNH₄FSI(実施例1において最初に導入されたCSIHを基準として94.5%の収率を表す)及び微量の不純物を含有した。固体ケーキは、¹H/¹⁹F-NMR分析によれば、NH₄Cl(24.5 g)、フッ化アンモニウム(1.3 g)、微量の重フッ化アンモニウム及び残留エチルメチルカーボネートから形成された。

30

【0099】

実施例3 ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム塩形成

実施例2において得られたNH₄FSI(29.7 g、0.15 mol)をエチルメチルカーボネート(300 g)に可溶化し、0 に冷却した。LiOH·H₂Oの25重量%水溶液(6.9 g)を添加した。得られた二相混合物を室温で21時間の間中攪拌し、次いでデカンテーションした。有機相を回収し、減圧(10⁻¹ bar)下に60 での薄膜エバポレーターに入れた。得られたLiFSI(25.3 g)の純度は99.9%超であり、塩素及びフッ素含有量は20 ppm未満であった。LiFSI全収率は、(実施例3において最初に導入されたNH₄FSIを基準として)90%であった。

40

【0100】

比較例4: ビス(フルオロスルホニル)イミドアンモニウム塩形成

エチルメチルカーボネート(620 g)中のNH₄F(157.4 g、4.24 mol)の懸濁液を調製して機械攪拌を備え付けた容器に入れ、60 で予熱した。溶融したビス(クロロスルホニル)イミド(192.3 g、0.89 mol)を4 hにわたって導入

50

した。完全な添加後に、混合物を73 で26 h加熱した。容器を空にし、混合物を濾過して、濾液及び固体ケーキ(246.4 g)を提供した。濾液は、 ^{19}F -NMR分析によれば、 NH_4FS (155.9 g、収率88%)を含有した。固体ウェットケーキは、 $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -NMR分析によれば、塩化アンモニウム(84.1 g)、フッ化アンモニウム(54.9 g)及び重フッ化アンモニウム(51 g)プラス残留エチルメチルカーボネーから構成された。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|--|
| International application No PCT/EP2021/082907 |
|--|

| | | |
|--|---|-----------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| INV. C01B21/093 | C01B21/092 | H01G11/58 |
| ADD. | H01M10/0525 | C01B21/086 |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B H01M H01G | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| T | International Union Of Pure And Applied Chemistry: "IUPAC Gold Book - onium compounds", , 24 February 2014 (2014-02-24), XP055380674, Retrieved from the Internet: URL:http://goldbook.iupac.org/html/O/004291.html [retrieved on 2017-06-12] the whole document | |
| Y | EP 3 203 570 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 9 August 2017 (2017-08-09) cited in the application Production example 1 | 1-13 |
| | ----- -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : | | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art | |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |
| Date of the actual completion of the international search 15 February 2022 | Date of mailing of the international search report 24/02/2022 | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Marino, Emanuela | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2021/082907

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|------------------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | WO 2020/099527 A1 (SOLVAY [BE]) 22 May 2020 (2020-05-22) cited in the application examples 1, 2 ----- | 1-13 |
| A | EP 2 674 395 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 18 December 2013 (2013-12-18) examples 1,3 ----- | 1-13 |
| A | EP 2 660 196 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 6 November 2013 (2013-11-06) examples 1, 2 ----- | 1-13 |

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2021/082907

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|--------------------|------------|
| EP 3203570 | A1 | 09-08-2017 | CN 107112591 A | 29-08-2017 |
| | | | CN 113793986 A | 14-12-2021 |
| | | | EP 3203570 A1 | 09-08-2017 |
| | | | JP 6523314 B2 | 29-05-2019 |
| | | | JP 6918855 B2 | 11-08-2021 |
| | | | JP 2019083204 A | 30-05-2019 |
| | | | JP 2021182551 A | 25-11-2021 |
| | | | JP WO2016052752 A1 | 14-09-2017 |
| | | | KR 20170063765 A | 08-06-2017 |
| | | | US 2017214092 A1 | 27-07-2017 |
| | | | US 2021036371 A1 | 04-02-2021 |
| | | | WO 2016052752 A1 | 07-04-2016 |
| ----- | | | | |
| WO 2020099527 | A1 | 22-05-2020 | NONE | |
| ----- | | | | |
| EP 2674395 | A1 | 18-12-2013 | CA 2826747 A1 | 16-08-2012 |
| | | | CN 103347811 A | 09-10-2013 |
| | | | EP 2674395 A1 | 18-12-2013 |
| | | | ES 2656857 T3 | 28-02-2018 |
| | | | JP 5729885 B2 | 03-06-2015 |
| | | | JP WO2012108284 A1 | 03-07-2014 |
| | | | KR 20130114713 A | 17-10-2013 |
| | | | SG 192258 A1 | 30-09-2013 |
| | | | TW 201237018 A | 16-09-2012 |
| | | | US 2013323154 A1 | 05-12-2013 |
| | | | WO 2012108284 A1 | 16-08-2012 |
| | | | ----- | |
| EP 2660196 | A1 | 06-11-2013 | CA 2826547 A1 | 07-09-2012 |
| | | | CN 103391896 A | 13-11-2013 |
| | | | EP 2660196 A1 | 06-11-2013 |
| | | | EP 3170789 A1 | 24-05-2017 |
| | | | ES 2634678 T3 | 28-09-2017 |
| | | | ES 2670053 T3 | 29-05-2018 |
| | | | JP 5740466 B2 | 24-06-2015 |
| | | | JP 5886998 B2 | 16-03-2016 |
| | | | JP 2015157758 A | 03-09-2015 |
| | | | JP WO2012117961 A1 | 07-07-2014 |
| | | | KR 20130114738 A | 17-10-2013 |
| | | | KR 20150061024 A | 03-06-2015 |
| | | | SG 192219 A1 | 30-09-2013 |
| | | | TW 201240954 A | 16-10-2012 |
| | | | US 2013331609 A1 | 12-12-2013 |
| WO 2012117961 A1 | 07-09-2012 | | | |
| ----- | | | | |

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,D
K,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),O
A(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD
,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,
LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,
RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,Z
W

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1 . テフロン