

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-505825

(P2015-505825A)

(43) 公表日 平成27年2月26日 (2015. 2. 26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 319/06 (2006.01)	C O 7 D 319/06 C S P	4 C O 2 2
H O 1 M 12/08 (2006.01)	H O 1 M 12/08 Z	5 H O 2 4
H O 1 M 12/06 (2006.01)	H O 1 M 12/06 G	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	5 H O 3 2
H O 1 M 10/0569 (2010.01)	H O 1 M 10/0569	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-543844 (P2014-543844)	(71) 出願人	591001248
(86) (22) 出願日	平成24年11月23日 (2012. 11. 23)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月15日 (2014. 7. 15)		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/073424		リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(87) 国際公開番号	W02013/079397	(74) 代理人	100109726
(87) 国際公開日	平成25年6月6日 (2013. 6. 6)		弁理士 園田 吉隆
(31) 優先権主張番号	11191337.2	(74) 代理人	100101199
(32) 優先日	平成23年11月30日 (2011. 11. 30)		弁理士 小林 義教
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ブラウン, マックス ヨーゼフ
			ドイツ国 30900 ヴェーデマルク,
			ヴァルロー 8
		Fターム (参考)	4C022 GA13
			5H024 FF15 FF18 FF19 HH02
			5H029 AJ05 AJ12 AM03 AM05 AM07
			HJ02 HJ10
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メルドラム酸のフッ素化誘導体、その調製方法、および溶媒添加剤としてのそれらの使用

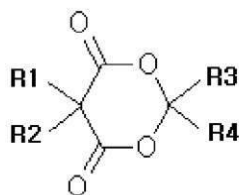
(57) 【要約】

新規化合物としてのある種のメルドラム酸のフッ素化誘導体、その調製方法、L i イオン電池、L i 空気電池およびL i 硫黄電池でのそれらの使用、ならびにそれらを含む溶媒組成物、電解質組成物およびそれぞれの電池が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :



式(I)

10

(式中、R 1 および R 2 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示し、かつ R 3 および R 4 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示すが、ただし、前記 R 1 ~ R 4 の少なくとも 1 個は、フッ素またはフッ素化置換基である) を有するメルドラム酸のフッ素化誘導体である化合物。

【請求項 2】

前記ハロゲンがフッ素である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R 1 がフッ素である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

20

【請求項 4】

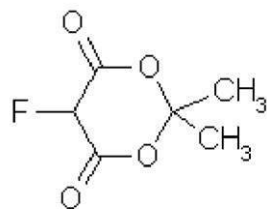
R 2 が水素またはフッ素である、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

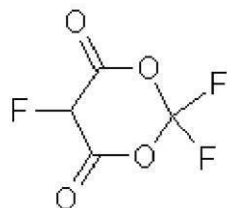
R 3 および R 4 が、独立して、フッ素、メチル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチルおよびトリフルオロメチルからなる群から選択される、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 6】

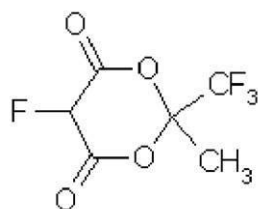
前記化合物が式 (I - 1)、(I - 2)、(I - 3) または (I - 4)



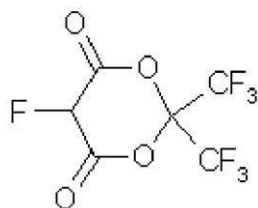
式(I-1)



式(I-2)



式(I-3)



式(I-4)

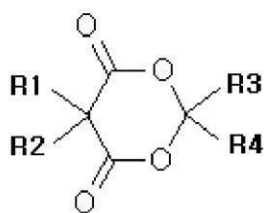
10

20

を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 7】

式 (I)



式(I)

30

40

50

を有するメルドラム酸のフッ素化誘導体である化合物の調製方法であって、式 $\text{HO}(\text{O})\text{C}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (式中、 R_1 および R_2 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示す) を有するマロン酸またはフルオロマロン酸と、式 $\text{R}_3-\text{C}(\text{O})-\text{R}_4$ (式中、 R_3 および R_4 は、独立して、1 個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖または分枝鎖アルキル基を示す) を有するケトンとの反応による方法であるか、式 $\text{HO}(\text{O})\text{C}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (式中、 R_1 および R_2 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示す) を有するマロン酸またはフルオロマロン酸を、 $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$ または $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ と反応させ、そして中間体の 2, 4, 6 - トリオン化合物を SF_4 と反応させることによって、 R_3 および R_4 が F である式 (I) の化合物を製造するための方法であるか、式 $\text{HO}(\text{O})\text{C}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (式中、 R_1 および R_2 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個また

は複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示す)を有するマロン酸またはフルオロマロン酸を、 $C(O)Cl_2$ または $C(O)F_2$ と反応させ、中間体の2, 4, 6 - トリオン化合物を還元剤、特に水素と反応させて、それぞれのC4 - ヒドロキシ化合物を製造し、そして前記C4 - ヒドロキシ化合物を SF_4 と反応させて、R3がFであり、かつR4がHである式(I)の化合物を得ることによって、R3がFであり、かつR4がHである式(I)の化合物を製造するための方法。

【請求項8】

前記ハロゲンがフッ素である、請求項7に記載の方法。

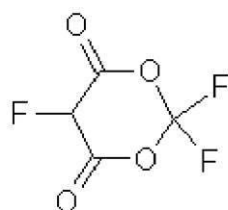
10

【請求項9】

R1がフッ素であり、かつ好ましくはR2が水素またはフッ素であり、かつ好ましくはR3およびR4が、独立して、フッ素、メチル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチルおよびトリフルオロメチルからなる群から選択される、請求項7または8に記載の方法。

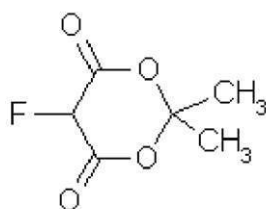
【請求項10】

前記調製される化合物が、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン、2, 2 - ビストリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン、2 - メチル - 2 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオンであるか、または前記化合物が式(I-1)、(I-2)、(I-3)もしくは(I-4)



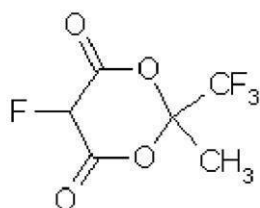
式(I-2)

20

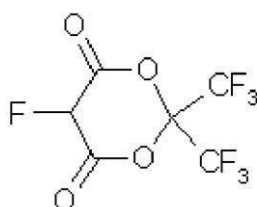


式(I-1)

30



式(I-3)



式(I-4)

40

の1つを有する、請求項7～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか一項に記載のメルドラム酸のフッ素化誘導体の、リチウムイオン電池、リチウム空気電池およびリチウム硫黄電池のための添加剤として、または電解質溶媒としての使用。

【請求項12】

50

Ｌｉイオン電池のための少なくとも１種の溶媒を含有し、さらに請求項１～６のいずれか一項に記載の少なくとも１種のメルドラム酸のフッ素化誘導体を含有する、リチウムイオン電池、リチウム空気電池またはリチウム硫黄電池のための溶媒組成物。

【請求項１３】

請求項１～６のいずれか一項に記載のメルドラム酸のフッ素化誘導体、少なくとも１種の溶媒および少なくとも１種の電解質塩を含有する、リチウムイオン電池、リチウム空気電池またはリチウム硫黄電池のための電解質組成物。

【請求項１４】

請求項１～６のいずれか一項に記載のメルドラム酸のフッ素化誘導体を含有するリチウムイオン電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本出願は、２０１１年１１月３０日出願の欧州特許出願第１１１９１３３７、２号明細書に基づく優先権を主張する。上記特許出願の全内容は、全ての目的に関して参照によって本明細書に組み込まれる。

【０００２】

本発明は、ある種のメルドラム酸のフッ素化誘導体、それらの調製方法、およびＬｉイオン電池用の添加剤としてのそれらの使用に関する。

【背景技術】

20

【０００３】

Ｌｉイオン電池、Ｌｉ空気電池およびＬｉ硫黄電池は、電気エネルギーを貯蔵するための周知の再充電可能な手段である。この種類の電池の利点は、例えば、高エネルギー密度であり、それらはメモリ効果を有しない。

【０００４】

Ｌｉイオン電池は、アノードと、カソードと、溶媒、導電性塩およびしばしば添加剤を含有する電解質組成物とを含んでなる。溶媒は、導電性塩を溶解するために有用な非プロトン性有機溶媒である。例えば、適切な溶媒に関する情報を提供する国際公開第２００７／０４２４７１号パンフレットを参照のこと。適切な導電性塩は、当該技術において既知である。ＬｉＰＦ_６は、好ましい導電性塩である。他の導電性塩も、本発明の電解質溶液の成分として適切であり、例えば、リチウムビスオキサトボレート（ＬｉＢＯＢ）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ＬｉＦＳＩ）、リチウムビス（トリフルオロスルホニル）イミド（ＬｉＴＦＳＩ）またはＬｉＢＦ_４である。

30

【０００５】

添加剤は、Ｌｉイオン電池の特性、例えば、電池の寿命を改善するか、または可燃性を低下させる。例えば、ＬｉＰＯ_２Ｆ_２は添加剤として適用可能である。フッ素化有機化合物、例えば、フッ素化環式カーボネートは、電池の寿命を改善し、溶媒の可燃性を低下させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

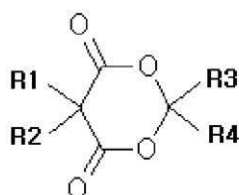
【０００６】

本発明の目的は、さらなる添加剤をＬｉイオン電池に提供することである。この対象および他の対象は、本明細書および請求の範囲に概説されるように、本発明によって達成される。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の一態様は、メルドラム酸の誘導体であり、かつ式（Ｉ）：



式(I)

(式中、R 1 および R 2 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示し、かつ R 3 および R 4 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示すが、ただし、R 1 ~ R 4 の少なくとも 1 個は、フッ素またはフッ素化置換基である) によって表される化合物に関する。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の文脈中、「含んでなる」という用語は、「からなる」という用語も意味するように意図される。複数単数を含むように意図され、また逆も同様である。

【0009】

ハロゲンがフッ素である式(I)の化合物が好ましい。

20

【0010】

好ましくは、R 1 はフッ素である。

【0011】

好ましくは、R 2 は水素またはフッ素である。

【0012】

より好ましくは、R 1 はフッ素であり、かつ R 2 は水素である。

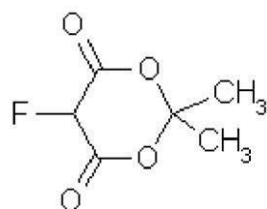
【0013】

好ましくは、R 3 および R 4 は、同一であるか、または異なって、独立して、フッ素、メチル、エチル、ならびに少なくとも 1 個のフッ素原子によって置換されているメチルおよびエチルからなる群から選択される。より好ましくは、R 3 および R 4 は、独立して、フッ素、メチル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチルおよびトリフルオロメチルからなる群から選択される。

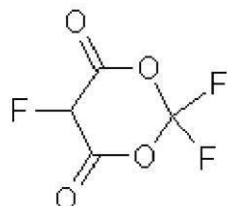
30

【0014】

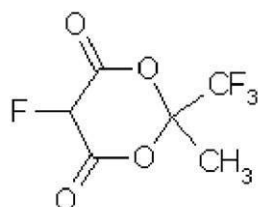
特に好ましい化合物は、式(I-1)、(I-2)、(I-3)または(I-4)



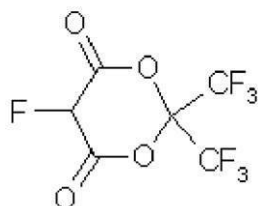
式 (I-1)



式 (I-2)



式 (I-3)



式 (I-4)

10

20

の化合物である。

【 0 0 1 5 】

本発明の別の態様は、式 (I) の化合物の製造方法を提供することである。

【 0 0 1 6 】

この製造は、いくつかの実施形態によって実施することができる。一般に、この化合物は、ケト基を有する化合物およびマロン酸からのメルドラム酸の製造と同様に調製され得る。ケト基を有する適切な出発化合物は、特に、アセトン、メチルエチルケトンおよびジエチルケトン；ならびにマロン酸またはそれらのハロゲン化されたか、もしくはフッ素化された誘導体である。

30

【 0 0 1 7 】

第 1 の好ましい実施形態に従って、少なくとも 1 つの出発化合物は、置換基として少なくとも 1 個のフッ素原子を含有し、任意選択的に、好ましくはないが、少なくとも 1 つの出発化合物は、ハロゲン原子によって置換されていてよい。

【 0 0 1 8 】

第 2 の実施形態に従って、少なくとも 1 つの出発化合物は、フッ素以外の少なくとも 1 個のハロゲン原子によって置換され、出発化合物の縮合反応後に、このハロゲン原子、特に塩素は、例えば、金属フッ化物、例えば、CsF または KF、またはアミンの HF 付加物、例えば、トリアルキルアミンの HF 付加物またはピリジンなどの芳香族アミンの HF 付加物などのフッ素化剤による周知の塩素フッ素交換反応で、フッ素によって置換される。

40

【 0 0 1 9 】

第 3 の実施形態に従って、非フッ素化出発化合物が利用されて、そして得られるメルドラム酸またはメルドラム酸誘導体は、例えば、C (O) - C H ₂ - C (O) 基の H を F と置換するために、求電子フッ素化剤、例えば、N - フルオロスルホンアミドによって後からフッ素化される。O - C (R ₁ R ₂) - O 官能基のアルキル基の H 原子は、電気化学的

50

フッ素化を使用して、または元素 F_2 との反応によって、好ましくは低温の不活性溶媒中、例えば、ペルフルオロ炭素化合物中で、かつ N_2 などの不活性気体によって希釈された F_2 を使用することによって、F で置換することができる。この実施形態は、特に、R 1 が F であり、かつ R 2 が H または F であり、かつ R 3 および R 4 が H または F である式 (I) の化合物に適切である。

【0020】

第 1 の実施形態が好ましく、以下で詳細に説明する。

【0021】

R 3 および R 4 が、メチル、エチル、または少なくとも 1 個の F 原子によって置換されているメチルもしくはエチルである式 (I) の化合物を製造するために、式 (II)、R 3 - C (O) - R 4 の化合物が出発化合物として利用される。R 3 および R 4 は、それらの 1 つが少なくとも 1 個の F 原子によって置換されているメチルまたはエチル基である。これらの化合物は、米国特許第 4, 003, 807 号明細書に記載される通り、アセトン、ブタノンまたはペンタノンから製造可能であり、電気化学的フッ素化によって 1 個または複数個のフッ素原子によって任意選択的に置換されている。記載されるプロセスは、米国特許は、主にペルフルオロケトン製造のために設計されているが、それぞれのモノフルオロ化およびポリフルオロ化ケトンも製造され、そして、それぞれ、より短い反応時間を利用することによって、モノフルオロ化およびポリフルオロ化ケトンの収量を最適化することができるというものである。

10

【0022】

20

部分的およびポリフルオロ化ケトンは、米国特許第 5, 481, 02 号明細書に記載される通り、 α -ケトエステル化合物から、酸によって、例えば、スルホン酸、鉱物酸またはトリフルオロ酢酸によって開始される脱カルボキシル化によっても製造可能である。

【0023】

環に C - (O) - C F H - C (O) 基または C - (O) - C F ₂ - C (O) 基を有する化合物は、出発物質としてモノフルオロ化またはジフルオロ化マロン酸を利用することによって製造可能である。モノフルオロ化マロン酸およびジフルオロ化マロン酸は、それぞれのクロロ置換マロン酸エステルおよびフルオロ化剤から、例えば、ピリジンの HF 付加物、ジアザビスクロノネン (「DBN」) またはジアザビスクロウンデセン (「DBU」) を使用して、その後、エステル基を鹸化して、製造可能である。フルオロ化剤として HF およびアミンの付加物を使用する塩素フルオロ交換反応による、それぞれの塩素化エステルからのモノフルオロ化およびジフルオロ化マロン酸エステルの製造は、米国特許第 7, 145, 046 号明細書に記載されており、上記特許の全内容は、全ての目的に関して本明細書に組み込まれる。

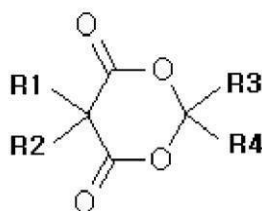
30

【0024】

本発明の別の態様は、式 (I) の化合物の製造に関する。

【0025】

この態様に従って、式 (I) :



式 (I)

40

を有するメルドラム酸のフルオロ化誘導体である化合物の調製プロセス、方法であって、式 $HO(O)C - CR_1R_2 - C(O)OH$ (式中、R 1 および R 2 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている

50

直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示す)を有するマロン酸またはフルオロマロン酸と、式 $R^3 - C(O) - R^4$ (式中、 R^3 および R^4 は、独立して、1個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖または分枝鎖アルキル基を示す)を有するケトンとの反応を含んでなる方法であるか、式 $HO(O)C - CR^1R^2 - C(O)OH$ (式中、 R^1 および R^2 は、独立して、水素、ハロゲン、または1個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示す)を有するマロン酸またはフルオロマロン酸を、 $C(O)Cl_2$ または $C(O)F_2$ と反応させ、そして中間体の2, 4, 6 - トリオン化合物を SF_4 と反応させることによって、 R^3 および R^4 がFである式(I)の化合物を製造するための方法であるか、式 $HO(O)C - CR^1R^2 - C(O)OH$ (式中、 R^1 および R^2 は、独立して、水素、ハロゲン、または1個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示す)を有するマロン酸またはフルオロマロン酸を、 $C(O)Cl_2$ または $C(O)F_2$ と反応させ、中間体の2, 4, 6 - トリオン化合物を還元剤、特に水素と反応させて、それぞれのC4 - ヒドロキシ化合物を製造し、そして上記C4 - ヒドロキシ化合物を SF_4 と反応させて、 R^3 がFであり、かつ R^4 がHである式(I)の化合物を得ることによって、 R^3 がFであり、かつ R^4 がHである式(I)の化合物を製造するための方法を提供する。

10

【0026】

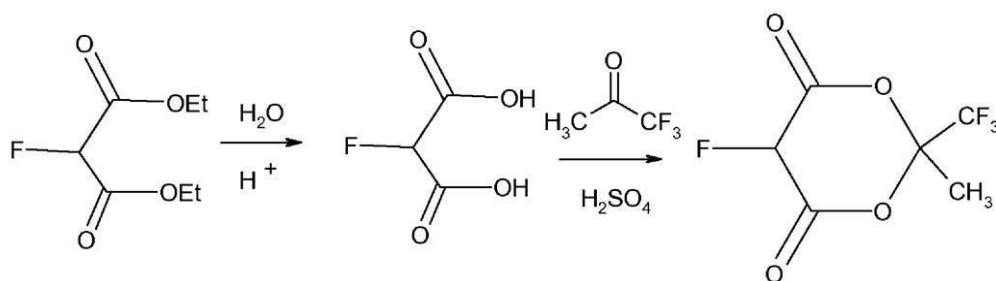
以下、メルドラム酸の好ましいフルオロ置換誘導体の製造を記載する。出発化合物はエステルである。それらは塩基性または酸性加水分解によって加水分解されて、それぞれの酸を形成することが可能である。加水分解は、DE Offenlegungsschrift 4120704に記載される通り、例えば、水中のジメチルエステルおよびNaOHから、そしてイオン交換樹脂、例えば、Lewatit S 100とのその後の接触によって実施することができる。この工程の後、硫酸によって触媒されてもよい縮合反応が実施される。この縮合反応は、David DavidsonおよびSidney A. Bernhardによる、J. Am. Chem. Soc. 70(1948), 第3426~3428頁、特に第3428頁左欄のメルドラム酸の調製と同様に実施することができる。縮合反応の平衡を移すために、必要に応じて、脱水剤、例えば、無水酢酸を利用することができる。

20

【0027】

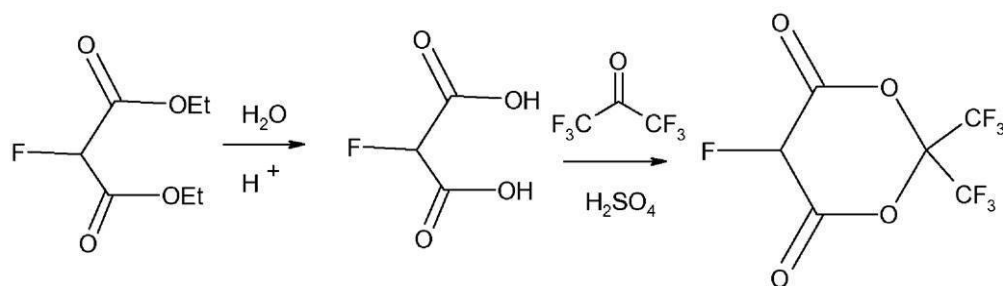
5 - フルオロ - 2 - メチル - 2 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオンの製造:

30



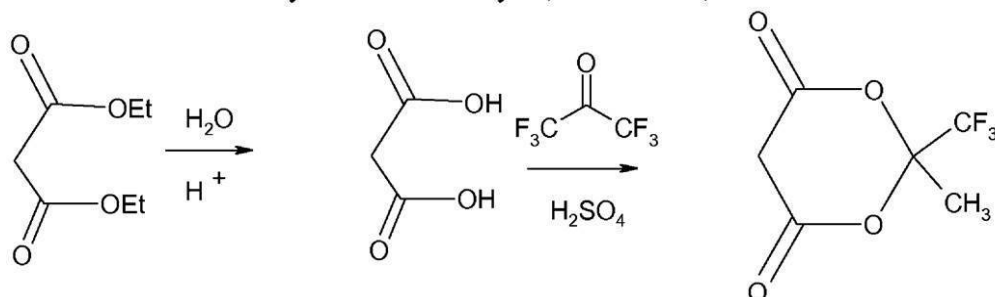
40

5 - フルオロ - 2, 2 - ビストリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオンの製造:



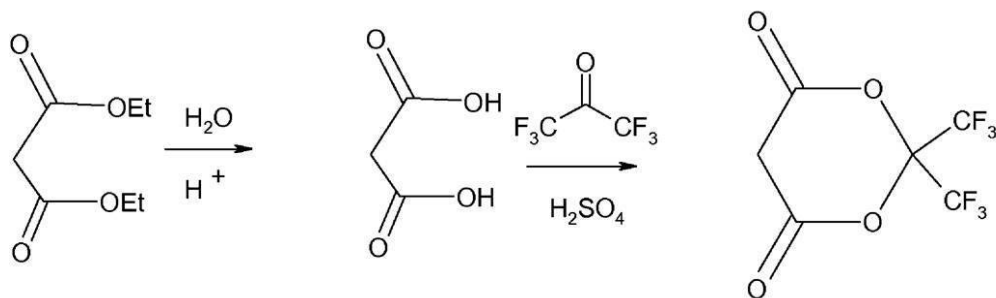
2 - メチル - 2 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキサン - 4 , 6 - ジオンの製造 :

10



2 , 2 - ビストリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキサン - 4 , 6 - ジオンの製造 :

20



【 0 0 2 8 】

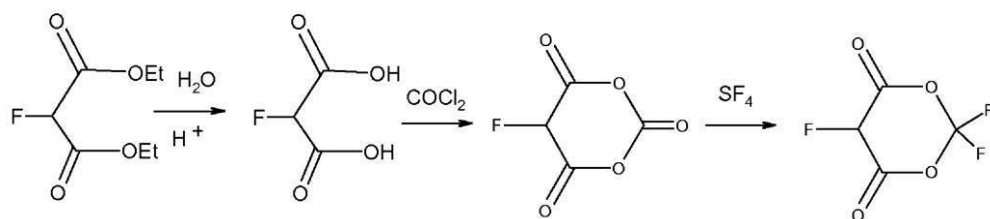
以下の反応式は、2,2,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンを調製するための方法を示す。第1の工程は、加水分解によってそれぞれのジエステルからフルオロマロン酸を提供する。第2の工程において、5-フルオロ-1,3-ジオキサン-2,4,6-トリオンが、フルオロマロン酸とC(=O)Cl₂との反応による中間体化合物として製造される。最後の工程は、中間体化合物をSF₄と反応させることによってケト基をCF₂基へと変換することによって、所望の化合物2,2,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンを提供する。これは、米国特許第2,859,245号明細書に記載される通りに実施することができる。さらに、またはSF₄(気体)の代わりに、SF₄の誘導体、特にR₂NSF₃(式中、Rはアルキル基、特に1~3C原子である)を利用することができる。代表的な化合物は、ジエチルアミノ-SF₃(「DAST」)である。この種類の別のフッ素化剤は、Deoxo-Fluor(登録商標)であって、これは式(CH₃OCH₂CH₂)₂NSF₃を有し、Aldrichから入手可能である。

30

40

【 0 0 2 9 】

2,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサン-2,4,6-トリオンを製造するための適切な方法 :



【 0 0 3 0 】

2, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキサン - 2, 4, 6 - トリオンを得るため、中間体 5 - フルオロ - 1, 3 - ジオキサン - 2, 4, 6 - トリオンを水素と反応させて、5 - ケ
ト基を5 - ヒドロキシル基へと還元させることができ、次いで、これを SF_4 と反応させ
て、それぞれの C 5 - モノフッ素化架橋基を形成することができる。

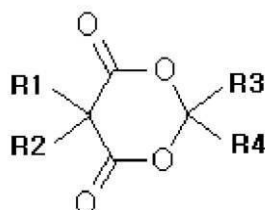
10

【 0 0 3 1 】

化合物は、例えば、蒸留、クロマトグラフィー、抽出などによって、当該技術において
既知の方法によって単離することができる。

【 0 0 3 2 】

本発明の別の態様は、式 (I)



20

式 (I)

(式中、R 1 ~ R 4 は、独立して、水素、ハロゲン、または 1 個または複数個のハロゲン
原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示すが、ただ
し、R 1 ~ R 4 の少なくとも 1 個は、フッ素またはフッ素置換基である) の化合物の、
再充電可能な電池、特に、導電性塩として Li^+ イオンを含有する再充電可能な電池、特
に Li イオン電池、 Li 空気電池および Li 硫黄電池のために有用な溶媒として、または
好ましくは添加剤溶媒もしくは電解質組成物としての使用に関する。

30

【 0 0 3 3 】

この使用のために、ハロゲンがフッ素である式 (I) の化合物が好ましい。

【 0 0 3 4 】

好ましくは、R 1 はフッ素である。

【 0 0 3 5 】

好ましくは、R 2 は水素またはフッ素である。

【 0 0 3 6 】

より好ましくは、R 1 はフッ素であり、かつ R 2 は水素である。

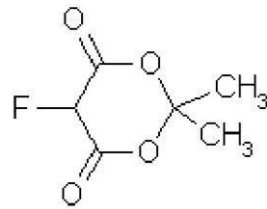
【 0 0 3 7 】

好ましくは、R 3 および R 4 は、同一であるか、または異なって、独立して、フッ素、
メチル、エチル、ならびに少なくとも 1 個のフッ素原子によって置換されているメチルお
よびエチルからなる群から選択される。より好ましくは、R 3 および R 4 は、独立して、
フッ素、メチル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチルおよびトリフルオロメチルから
なる群から選択される。

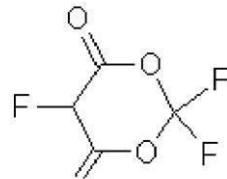
40

【 0 0 3 8 】

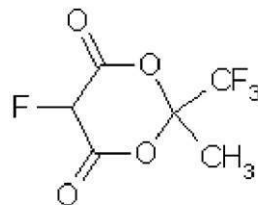
特に好ましくは、式 (I - 1)、(I - 2)、(I - 3) または (I - 4)



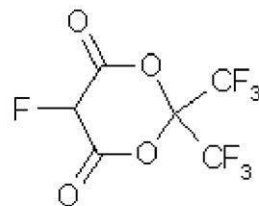
式 (I-1)



式 (I-2)



式 (I-3)



式 (I-4)

の化合物が使用される。

【 0 0 3 9 】

同様に、C - 2 炭素原子上でフッ素によって置換されていない式 (I - 2) ~ (I - 4) の化合物に類似の化合物が利用される。

【 0 0 4 0 】

しばしば、それらは添加剤として、他の溶媒、電解質塩および他の添加剤が存在する場合は他の添加剤を含む全電解質組成物と比較して、0 重量%より多く、そして好ましくは 1 5 重量%以下である量で利用される。好ましくは、それらは、全電解質組成物と比較して、2 重量%以上の量で存在する。好ましくは、それらは、全電解質組成物と比較して、1 0 重量%以下の量で電解質組成物中に存在する。「全電解質組成物」という用語は、本発明の式 (I) の少なくとも 1 種のメルドラム酸誘導体化合物、電解質塩、ならびに好ましくは少なくとも 1 種のさらなる溶媒および任意選択的にさらなる添加剤を含有する組成物を示す。

【 0 0 4 1 】

式 (I) の化合物は、少なくとも 1 種の溶媒と共にしばしば利用される。L i イオン電池、L i 空気電池および L i 硫黄電池のために適切な非プロトン溶媒は既知である。

【 0 0 4 2 】

適切な溶媒 (それは一般に非プロトン性有機溶媒である) は、L i イオン電池の分野の専門家に既知である。例えば、有機カーボネートのみならず、ラクトン、ホルムアミド、ピロリジノン、オキサゾリジノン、ニトロアルカン、N , N - 置換ウレタン、スルホラン、ジアルキルスルフォキシド、ジアルキルサルファイト、アセテート、ニトリル、アセトアミド、グリコールエーテル、ジオキソラン、ジアルキルオキシエタン、トリフルオロアセトアミドも溶媒として非常に適切である。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、非プロトン性有機溶媒は、ジアルキルカーボネート (直鎖) およびアルキレンカーボネート (環式) (ここで、「アルキル」という用語は、好ましくは C 1 ~ C 4

10

20

30

40

50

アルキルを示し、「アルキレン」という用語は、好ましくは、ビニリデン基を含む C 2 ~ C 7 アルキレン基を示し、アルキレン基は、好ましくは - O C (O) - O - 基の酸素原子の間に 2 個の炭素原子の架橋を含んでなる) ; ケトン、ニトリルおよびホルムアミドからなる群から選択される。ジメチルホルムアミド、カルボン酸アミド、例えば、N , N - ジメチルアセトアミドおよび N , N - ジエチルアセトアミド、アセトン、アセトニトリル、直鎖ジアルキルカーボネート、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、環式アルキレンカーボネート、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびビニリデンカーボネートは適切な溶媒である。

【 0 0 4 4 】

上記の式 (I) の化合物とは異なるフルオロ置換化合物、例えば、フルオロ置換エチレンカーボネート、ポリフルオロ置換ジメチルカーボネート、フルオロ置換エチルメチルカーボネートおよびフルオロ置換ジエチルカーボネートの群から選択されるフッ素化炭素エステルは、他の溶媒であるか、または好ましくは適切な添加剤であるか、または電解質組成物中にある。好ましいフルオロ置換カーボネートは、モノフルオロエチレンカーボネート、4 , 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 , 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4 , 5 - ジフルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4 , 4 - ジフルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (ジフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (トリフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 4 - フルオロエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 5 - フルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 , 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4 , 5 - ジフルオロ - 4 , 5 - ジメチルエチレンカーボネートおよび 4 , 4 - ジフルオロ - 5 , 5 - ジメチルエチレンカーボネート ; フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス (ジフルオロ) メチルカーボネートおよびビス (トリフルオロ) メチルカーボネートを含むジメチルカーボネート誘導体 ; 2 - フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2 , 2 - ジフルオロエチルメチルカーボネート、2 - フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート、2 , 2 - ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2 - フルオロエチルジフルオロメチルカーボネートおよびエチルトリフルオロメチルカーボネートを含むエチルメチルカーボネート誘導体 ; ならびにエチル (2 - フルオロエチル) カーボネート、エチル (2 , 2 - ジフルオロエチル) カーボネート、ビス (2 - フルオロエチル) カーボネート、エチル (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) カーボネート、2 , 2 - ジフルオロエチル 2 ' - フルオロエチルカーボネート、ビス (2 , 2 - ジフルオロエチル) カーボネート、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル 2 ' - フルオロエチルカーボネート、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル 2 ' , 2 ' - ジフルオロエチルカーボネートおよびビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) カーボネートを含むジエチルカーボネート誘導体であり、4 - フルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - ビニルエチレンカーボネート、4 , 4 - ジフルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4 , 5 - ジフルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 , 5 - ジビニルエチレンカーボネート、4 , 5 - ジフルオロ - 4 , 5 - ジビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - フェニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - フェニルエチレンカーボネート、4 , 4 - ジフルオロ - 5 - フェニルエチレンカーボネート、4 , 5 - ジフルオロ - 4 - フェニルエチレンカーボネートおよび 4 , 5 - ジフルオロ - 4 , 5 - ジフェニルエチレンカーボネート、フルオロメチルフェニルカーボネート、2 - フルオロエチルフェニルカーボネート、2 , - 2 ジフルオロエチルフェニルカーボネートおよび 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルフェニルカーボネート、フルオロメチルビニルカーボネート、2 - フルオロエチルビニルカーボネート、2 , 2 - ジフルオロエチルビニルカーボネートおよび 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルビニルカーボネート、フルオロメチルアリルカーボネート、2 - フルオロエチルアリルカーボネート、

10

20

30

40

50

2, 2 - ジフルオロエチルアリルカーボネートおよび 2, 2, 2 - トリフルオロエチルアリルカーボネートは、本発明の電解質溶液の適切な成分として記載される。

【0045】

本発明による電解質組成物において有用な他の適切な添加剤は、国際公開第 2007/042471 号パンフレットに記載されたものであって、1 - アセトキシ - 2 - フルオロベンゼン、1 - アセトキシ - 3 - フルオロベンゼン、1 - アセトキシ - 4 - フルオロベンゼン、2 - アセトキシ - 5 - フルオロベンジルアセテート、4 - アセチル - 2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ベンゾジオキソール、6 - アセチル - 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロベンゾ - 1, 4 - ダイオキシン、1 - アセチル - 3 - トリフルオロメチル - 5 - フェニルピラゾール、1 - アセチル - 5 - トリフルオロメチル 3 - フェニルピラゾール、ベンゾトリフルオリド、ベンゾイルトリフルオロアセトン、1 - ベンゾイル - 3 - トリフルオロメチル - 5 - メチルピラゾール、1 - ベンゾイル - 5 - トリフルオロメチル - 3 - メチルピラゾール、1 - ベンゾイルオキシ - 4 - (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ) ベンゼン、1 - ベンゾイル - 4 - トリフルオロメチルベンゼン、1, 4 - ビス (t - ブトキシ) テトラフルオロベンゼン、2, 2 ビス (4 - メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (ペンタフルオロフェニル) カーボネート、1, 4 - ビス (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ) ベンゼン、2, 4 - ビス (トリフルオロメチル) ベンズアルデヒド、2, 6 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゾニトリル、ジフルオロアセトフェノン、2, 2 - ジフルオロベンゾジオキソール、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ベンゾジオキソール - 4 - カルボアルデヒド、1 - [4 - (ジフルオロメトキシ) フェニル] エタノン、3 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 1 - プロペン、フルオロベンゾフェノン、ジフルオロベンゾフェノン、1 - (2' - フルオロ [1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル) プロパン - 1 - オン、6 - フルオロ - 3, 4 - ジヒドロ - 2 H - 1 - ベンゾチン - 4 - オン、4 - フルオロジフェニルエーテル、5 - フルオロ - 1 - インダノン、1 - (3 - フルオロ - 4 - メトキシフェニル) エタノン、フルオロフェニルアセトニトリルからなる芳香族化合物の群、

ビス (ペンタフルオロフェニル) ジメチルシラン、1, 2 - ビス [ジフルオロ (メチル) シリル] エタン、N, O - ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド、N - (t - ブチルジメチルシリル) - N - メチルトリフルオロアセトアミド、t - ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、2 - ジメチルアミノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリウムトリメチルジフルオロシリコネート、ジフェニルジフルオロシランからなる Si - C 結合を有する化合物の群、

ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イル) 2 - メチレンスクシネート、ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イル) マレエート、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) マレエート、ビス (ペルフルオロオクチル) フマレート、ビス (ペルフルオロイソプロピル) ケトン、2, 6 - ビス (2, 2, 2 - トリフルオロアセチル) シクロヘキサノン、ブチル 2, 2 - ジフルオロアセテート、シクロプロピル - 4 - フルオロフェニルケトン、ジエチルペルフルオロアジペート、N, N - ジエチル - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロピオンアミドからなる C = O 結合を有する化合物の群、

アリル 1 H, 1 H - ヘプタフルオロブチルエーテル、トランス - 1, 2 - ビス (ペルフルオロヘキシル) エチレン、(E) - 5, 6 - ジフルオロオクタ - 3, 7 - ジエン - 2 - オンからなる C = C 結合を有する化合物の群、

N, N - ジエチル - 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピルアミンからなるアミンの群

から選択される電解質組成物である。

【0046】

溶媒は、ベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、トリフルオロトルエン、キシレンまたはシクロヘキサンのもさらに含有してもよい。

【0047】

10

20

30

40

50

「ジフルオロアセトフェノン」という用語は、芳香環の 2, 3 -、2, 4 -、2, 5 -、2, 6 -、3, 4 - および 3, 5 - 位にフッ素置換を有する異性体を包含する。

【0048】

「フルオロベンゾフェノン」という用語は、特に、異性体 2 - フルオロベンゾフェノンおよび 4 - フルオロベンゾフェノンを包含する。

【0049】

「ジフルオロベンゾフェノン」という用語は、2, 3' -、2, 3 -、2, 4' -、2, 4 -、2, 5 -、2, 6 -、3, 3' -、3, 4' -、3, 4 -、3, 5 - および 4, 4' - 位にフッ素置換を有する異性体を包含する。

【0050】

「フルオロフェニルアセトニトリル」という用語は、2 -、3 - および 4 - 位にフッ素置換を有する異性体を包含する。

【0051】

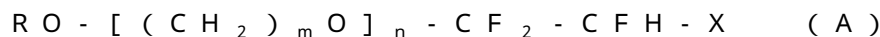
化合物は既知の方法で合成することができ、また例えば、A B C R G m b H & C o . K G , K a r l s r u h e , G e r m a n y から商業的に入手可能でもある。

【0052】

電解質組成物において溶媒として、または好ましくは溶媒添加剤として有用である好ましいフッ素化有機化合物は、フルオロ置換カルボン酸エステル、フルオロ置換カルボン酸アミド、フルオロ置換フッ素化エーテル、フルオロ置換カルバメート、フルオロ置換環式カーボネート、フルオロ置換非環式カーボネート、フルオロ置換ホスファイト、フルオロ置換ホスホラン、フルオロ置換リン酸エステル、フルオロ置換ホスホン酸エステル、および飽和または不飽和フルオロ置換複素環からなる群から選択される。

【0053】

電解質組成物において溶媒または追加の添加剤として適用可能な適切なフッ素化エーテルは、例えば、米国特許第 5, 916, 708 号明細書に記載されるものであり、すなわち、式 (A)



(式中、

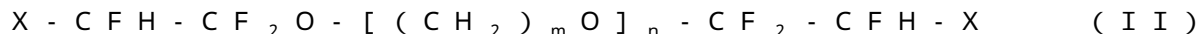
R は、1 ~ 10 C 原子を有する直鎖アルキル基、または 3 ~ 10 C 原子を有する分枝鎖アルキル基であり、

X は、フッ素、塩素、または 1 ~ 6 C 原子を有し、エーテル酸素を含んでもよいペルフルオロアルキル基であり、

m は 2 ~ 6 の整数であり、かつ

n は 1 ~ 8 の整数である)

および / または、式 (I I)



(式中、X、m および n は、上記で与えられた意味を有する)

の部分的にフッ素化されたエーテルである。

【0054】

溶媒または追加の添加剤として適切な部分的にフッ素化されたカルバメートは、例えば、米国特許第 6, 159, 640 号明細書に記載されるものであり、すなわち、式 $R^1 R^2 N - C (O) O R^3$ (式中、 R^1 および R^2 は、独立して、同一であるか、または異なって、直鎖 C 1 ~ C 6 - アルキル、分枝鎖 C 3 ~ C 6 - アルキル、C 3 ~ C 7 - シクロアルキルであるか、または R^1 および R^2 は、直接、または 1 個または複数個の追加の N および / もしくは O 原子を通して結合して、3 ~ 7 員の環を形成する) の化合物である。任意選択的に環の追加の N 原子は、C 1 ~ C 3 アルキル基で飽和され、そしてさらに、環の炭素原子は、C 1 ~ C 3 アルキル基によって置換されてもよい。基 R^1 および R^2 において、1 個または複数個の水素原子が、フッ素原子によって置換されてもよい。 R^3 は、1 ~ 6 個もしくはそれぞれ、3 ~ 6 個の炭素原子を有する部分的にフッ素化されたかペルフッ素化された直鎖もしくは分枝鎖アルキル基であるか、または部分的に、もしくはペルフ

10

20

30

40

50

ッ素化された 3 ~ 7 C 原子を有するシクロアルキル基であって、1 個または複数個の C 1 ~ C 6 アルキル基によって置換されてもよい。

【0055】

溶媒または追加の溶媒添加剤として適切なフッ素化アセトアミドは、例えば、米国特許第 6, 489, 064 号明細書に記載されるものであり、すなわち、式 $R^1CO-NR^2R^3$ (式中、 R^1 は、少なくとも 1 個の水素原子がフッ素によって置き換えられている直鎖 C 1 ~ C 6 アルキル基、または少なくとも 1 個の水素原子がフッ素によって置き換えられている分枝鎖 C 3 ~ C 6 アルキル基、またはシクロアルキル基もしくは直鎖もしくは分枝鎖アルキル置換または両方の少なくとも 1 個の水素原子がフッ素によって置き換えられている直鎖 C 1 ~ C 6 アルキル基または分枝鎖 C 3 ~ C 6 アルキル基または両方によって任意選択的に 1 回またはそれ以上置換されている C 3 ~ C 7 シクロアルキル基であり、かつ R^2 および R^3 は、独立して、同一であるか、または異なる直鎖 C 1 ~ C 6 アルキル基、分枝鎖 C 3 ~ C 6 アルキル基または C 3 ~ C 7 シクロアルキル基に相当するか、アミド窒素と一緒にあって、飽和 5 員または 6 員窒素含有環を形成するか、1 個または複数個の追加の N および / または O 原子と結合して、環に存在する N 原子が任意選択的に C 1 ~ C 3 アルキル基によって飽和されており、かつ環の炭素原子が C 1 ~ C 3 アルキル基を含有していてもよい 4 ~ 7 員環を形成する) に相当する部分的にフッ素化されたアミドである。

10

【0056】

溶媒または追加の溶媒添加剤として適切な部分的にフッ素化されたエステルは、例えば、米国特許第 6, 677, 085 号明細書に記載されるものであり、式 $R^1CO-O-[CHR^3(CH_2)_mO]_nR^2$ (式中、 R^1 は、基の少なくとも 1 個の水素原子がフッ素によって置き換えられるように部分的にフッ素化されたか、またはペルフッ素化された (C 1 ~ C 8) アルキル基または (C 3 ~ C 8) シクロアルキル基であり; R^2 は、任意選択的に部分的にフッ素化されたか、またはペルフッ素化されていてもよい (C 1 ~ C 8) アルキルカルボニルまたは (C 3 ~ C 8) シクロアルキルカルボニル基であり; R^3 は、水素原子または (C 1 ~ C 8) アルキルもしくは (C 3 ~ C 8) シクロアルキル基であり; m は 0、1、2 または 3 であり、かつ n は 1、2 または 3 である) に相当するジオールから誘導される部分的にフッ素化された化合物である。

20

【0057】

電解質組成物は、式 (I) の少なくとも 1 種の化合物に加えて、少なくとも 1 種の溶解された電解質塩を含んでなる。そのような塩は、一般的 M_aA_b を有する。M は金属カチオンであり、A はアニオンである。塩 M_aA_b の全体的な電荷は 0 である。M は、好ましくは Li^+ および NR_4^+ から選択される。好ましいアニオンは、 PF_6^- 、 $PO_2F_2^-$ 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ および $N(i-C_3F_7SO_2)_2^-$ である。

30

【0058】

好ましくは、M は Li^+ である。特に好ましくは、M は Li^+ であり、そして溶液は、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ および $LiN(CF_3SO_2)_2$ および $LiN(i-C_3F_7SO_2)_2$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の電解質塩を含んでなる。追加の添加剤として、リチウムビス(オキサラト)ボレートを利用することができる。電解質塩の濃度は、好ましくは 1 ± 0.1 モルである。しばしば、電解質組成は $LiPF_6$ および $LiPO_2F_2$ を含んでなってもよい。

40

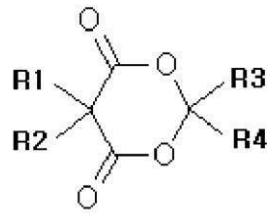
【0059】

$LiPO_2F_2$ が唯一の電解質塩である場合、電解質組成物中のその濃度は、上記の通り、好ましくは 1 ± 0.1 モルである。 $LiPO_2F_2$ が、もう 1 種の電解質塩と一緒に、特に $LiPF_6$ と一緒に添加剤として利用される場合、電解質組成物中の $LiPO_2F_2$ の濃度は、好ましくは 0.1 重量%以上、より好ましくは 0.5 重量%以上であり; 電解質塩、溶媒および添加剤を含む全電解質組成物が 100 重量%として設定される場合、好ましくはその濃度は、10 重量%以下、より好ましくは 5 重量%以下である。

50

【 0 0 6 0 】

本発明の別の態様は、リチウムイオン電池、リチウム空気電池またはリチウム硫黄電池のための少なくとも１種の溶媒を含有し、かつ式（Ⅰ）



(Ⅰ)

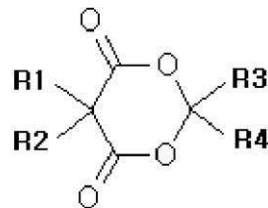
10

（式中、 $R_1 \sim R_4$ は、独立して、水素、ハロゲン、または１個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示すが、ただし、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも１個は、フッ素またはフッ素化置換基である）を有するメルドラム酸の少なくとも１種のフッ素化誘導体；ならびに Li イオン電池、 Li 空気電池および Li 硫黄電池の溶媒として適切な少なくとも１種の溶媒；ならびに任意選択的に、少なくとも１種の溶媒添加剤をさらに含有する、リチウムイオン電池、リチウム空気電池またはリチウム硫黄電池のための溶媒組成物に関する。好ましい溶媒および溶媒添加剤は、上記で与えられる。溶媒組成物中、少なくとも１種の式（Ⅰ）の化合物の量は、しばしば、６重量％以上であり、少なくとも１種の式（Ⅰ）の化合物の量は、しばしば、１２重量％以下である。添加剤の量は、存在する場合、好ましくは１重量％以上であり、かつ好ましくは１２重量％以下である。１００重量％までの残量は、少なくとも１種の溶媒である。

20

【 0 0 6 1 】

本発明の別の態様は、少なくとも１種の式（Ⅰ）



(Ⅰ)

30

（式中、 $R_1 \sim R_4$ は、独立して、水素、ハロゲン、または１個または複数個のハロゲン原子によって任意選択的に置換されている直鎖もしくは分枝鎖アルキル基を示すが、ただし、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも１個は、フッ素またはフッ素化置換基である）の化合物；電解質塩、ならびに任意選択的に少なくとも１種のさらなる溶媒および任意選択的に少なくとも１種のさらなる添加剤を含んでなる電解質組成物である。好ましくは、電解質組成物は、少なくとも１種の式（Ⅰ）の化合物、少なくとも１種の電解質塩、ならびに少なくとも１種の溶媒および少なくとも１種のさらなる添加剤を含んでなる。好ましい式（Ⅰ）の化合物、好ましい電解質塩、好ましい溶媒および好ましい添加剤は、上記で与えられるものである。

40

【 0 0 6 2 】

式（Ⅰ）の化合物は、全組成物の０重量％より多く、好ましくは１０重量％以下の量で組成物に含有される。電解質塩の量は、好ましくは 1 ± 0.1 モルの範囲である。

【 0 0 6 3 】

式（Ⅰ）の化合物は、別々に、または他の化合物との混合物の形態で、例えば、電解質組成物に使用される溶媒との混合物として、または電解質塩もしくは他の添加剤と一緒に、電解質組成に導入可能である。

【 0 0 6 4 】

50

本発明のさらに別の態様は、上記概説された溶媒組成物または上記概説された電解質組成物を含んでなるLiイオン電池、Li空気電池およびLi硫黄電池である。

【0065】

参照によって本明細書に組み込まれるいずれかの特許、特許出願および刊行物の開示が、用語が不明確になる範囲まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先される。

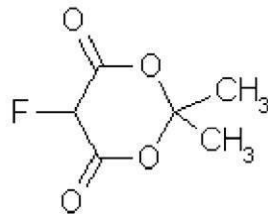
【0066】

以下の実施例は、より詳細に本発明を説明することが意図されるが、限定する意図はない。

【実施例】

【0067】

実施例1：5-フルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンの調製



式 (I-1)

2-フルオロマロン酸ジエチルエステルは、米国特許第7,145,046号明細書の実施例2に記載の通り、80 付近で、2-クロロマロン酸ジエチルエステルおよび1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデク-7-エン・1,37HFから製造する。未加工の生成物を、DE-Offenlegungsschrift 4120704の実施例1と同様に、水中NaOH(NaOHの濃度：30重量%)と接触させることによって加水分解する。得られるエタノールを蒸留によって除去し、そして得られる溶液を、H型(すなわち、酸性H⁺を含んでなる)Lewatit S 100と接触させる。フルオロマロン酸の水溶液をトルエンと混合し、そして減圧(400mbar)下、水/トルエン混合物を除去する。

【0068】

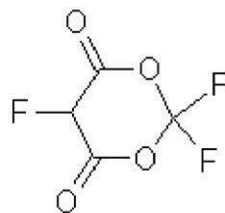
得られるフルオロマロン酸を次いで、D.DavidsonおよびS.A.Bernhardによって、J.Chem.Soc.70(1948),第3428頁、“Experimental”の章の第1段落に記載される通り、アセトンと反応させる。フルオロマロン酸を無水酢酸中に懸濁させ、そして濃硫酸を添加する。試薬および出発化合物の量は、Davidsonらによって記載されるものと一致する。

【0069】

アセトンを冷却下で添加する。2時間の後反応相の後、5-フルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンを単離することができる。

【0070】

実施例2：2,2,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンの調製



式 (I-2)

第1の工程において、フルオロマロン酸(実施例1に記載される通りに得られてもよい)を、0 まで冷却下、トリエチルアミンの存在下でC(O)Cl₂と反応させる。ジエチルエーテルを添加し、固体(ヒドロクロリド)を濾去し、低沸騰成分(主にジエチルエ

10

20

30

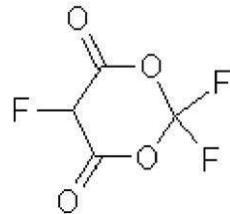
40

50

ーテル)を蒸発させ、そして得られる2-フルオロ-1,3-ジオキサン-2,4,6-トリオンを、15時間、オートクレーブ中でSF₄と接触させる。低沸騰内容物、例えば、SO₂F₂は、真空下でオートクレーブから除去され、そして2,2,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンが単離され得る。

【0071】

実施例3：2,2,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンの別の調製方法



式 (I-2)

10

第1の工程において、マロン酸を、0℃まで冷却下、トリエチルアミンの存在下でC(=O)Cl₂と反応させる。ジエチルエーテルを添加し、固体(ヒドロクロリド)を濾去し、低沸騰成分(主にジエチルエーテル)を蒸発させ、そして得られる1,3-ジオキサン-2,4,6-トリオンを、ペルフルオロヘキサン中で懸濁させる。N₂中F₂の気体混合物(F₂対N₂の体積比1:4)を、約-20℃の温度で、F₂:1,3-ジオキサン-2,4,6-トリオンのモル比が約3:1になるまで、懸濁液に通過させる。F₂/N₂気体の流れを停止し、そして低沸騰成分(特にHF)を除去するために真空を適用する。

20

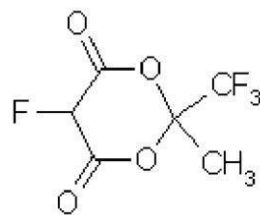
【0072】

主に2,2,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンおよび2,5,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンを含む混合物が得られ、これを例えば分取クロマトグラフィーによって精製および分離することができる。

【0073】

実施例4：5-フルオロ-2-トリフルオロメチル-2-メチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンの製造

30



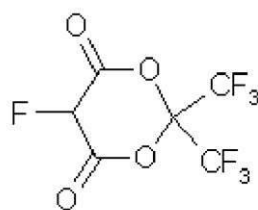
式 (I-3)

実施例1を繰り返すが、アセトンの代わりに1,1,1-トリフルオロアセトンを開始材料として利用する。

【0074】

実施例5：5-フルオロ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンの製造

40



式 (I-4)

実施例1を繰り返すが、アセトンの代わりにヘキサフルオロアセトンを開始材料として利用する。

【0075】

50

実施例 6 : 2 , 2 - ビストリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキサン - 4 , 6 - ジオンの製造

実施例 5 を繰り返すが、フルオロマロン酸の代わりにマロン酸を開始材料として利用する。

【 0 0 7 6 】

実施例 7 : 少なくとも 1 種の式 (I) の化合物を含有する電解質組成物の製造

略語 :

E C = エチレンカーボネート

D M C = ジメチルカーボネート

P C = プロピレンカーボネート

F 1 E C = フルオロエチレンカーボネート

L i P O F = L i P O ₂ F ₂

【 0 0 7 7 】

式(I)の化合物 ; 量 [重量%]	溶媒 [100 重量%までの残量]	電解質塩 ; 量[モル/l]	さらなる添加剤 ; 量[重量%]
(I-1) ; 3	EC	1	----
(I-1I) ; 3	EC	1	----
(I-1II) ; 3	EC	1	----
(I-1V) ; 3	EC/	1	----
(I-1) ; 3	EC/PC 体積比 1:1	1	F1EC ; 2
(I-1I) ; 3	EC/PC 体積比 1:1	1	LiPOF ; 1
(I-1II) ; 3	EC/PC 体積比 1:1	1	----
(I-1V) ; 3	EC/PC 体積比 1:1	1	----
(I-1) ; 3	EC/DMC 体積比 1:1	1	F1EC ; 2
(I-1I) ; 3	EC/DMC 体積比 1:1	1	LiPOF ; 1
(I-1II) ; 3	EC/DMC 体積比 1:1	1	----
(I-1V) ; 3	DMC	1	----
(I-1) ; 1.5 ; (I-2) ; 1.5 ;	EC/PC 体積比 1:1	1	----
2,2-ビストリフルオロメチル-1,3- ジオキサン-4,6-ジオン ; 3	EC/PC 体積比 1:1	1	----
2-メチル-2-トリフルオロメチル-1,3- ジオキサン-4,6-ジオン ; 3	EC/PC 体積比 1:1	1	---

【 0 0 7 8 】

予め乾燥させて、乾燥しており酸素を含まない雰囲気を防止するために乾燥 N₂ を通過させた容器中で、適切な量の式 (I) の化合物、溶媒、電解質塩および利用する場合は添加剤を混合することによって、電解質組成物を調製する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/073424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D319/06

ADD.

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)

C07D

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.
X	EP 0 850 932 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 1 July 1998 (1998-07-01) example 8; compounds (I), (II), (III) examples 24,29 -----	1-14
X	CN 1 775 773 A (UNIV SHANGHAI [CN]) 24 May 2006 (2006-05-24) 2-ethyl-2-(trifluoromethyl)-1,3-Dioxane-4, 6-dione -----	1-9
X	JP 2003 330195 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 19 November 2003 (2003-11-19) compounds C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19 compounds C-33, C-34, C-36, C-37, C-38, C-44 ----- -/-	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2012

Date of mailing of the international search report

07/01/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cortés, José

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/073424

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 45 890 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 6 April 2000 (2000-04-06) examples 107, 108 5-(difluoromethyl)-2,2-dimethyl-5-propyl-1 ,3-Dioxane-4,6-dione -----	1-9
A	JP 11 260402 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 24 September 1999 (1999-09-24) abstract -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/073424

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0850932	A1	01-07-1998	CA	2244979 A1		09-07-1998
			CA	2248242 A1		09-07-1998
			CA	2248244 A1		09-07-1998
			CA	2248246 A1		09-07-1998
			CA	2248303 A1		09-07-1998
			CA	2248304 A1		09-07-1998
			CA	2683826 A1		09-07-1998
			CA	2704986 A1		09-07-1998
			DE	69705301 D1		26-07-2001
			DE	69705301 T2		02-05-2002
			DE	69715361 D1		17-10-2002
			DE	69715361 T2		30-04-2003
			DE	69715799 D1		31-10-2002
			DE	69715799 T2		14-08-2003
			DE	69721748 D1		12-06-2003
			DE	69721748 T2		11-03-2004
			DE	69736994 T2		26-07-2007
			EP	0850920 A2		01-07-1998
			EP	0850921 A1		01-07-1998
			EP	0850932 A1		01-07-1998
			EP	0850933 A1		01-07-1998
			EP	0889863 A2		13-01-1999
			EP	0890176 A1		13-01-1999
			EP	1201650 A2		02-05-2002
			EP	1391952 A2		25-02-2004
			EP	2380882 A1		26-10-2011
			JP	4070244 B2		02-04-2008
			JP	4124487 B2		23-07-2008
			JP	4361137 B2		11-11-2009
			JP	4683675 B2		18-05-2011
			JP	4823401 B2		24-11-2011
			JP	4927108 B2		09-05-2012
			JP	2000508114 A		27-06-2000
			JP	2000508346 A		04-07-2000
			JP	2000508676 A		11-07-2000
			JP	2000508677 A		11-07-2000
			JP	2000508678 A		11-07-2000
			JP	2002514245 A		14-05-2002
			JP	2008007781 A		17-01-2008
			JP	2009004374 A		08-01-2009
			JP	2009149656 A		09-07-2009
			JP	2009242401 A		22-10-2009
			JP	2010100647 A		06-05-2010
			US	6120696 A		19-09-2000
			US	6171522 B1		09-01-2001
			US	6228942 B1		08-05-2001
			US	6319428 B1		20-11-2001
			US	6333425 B1		25-12-2001
			US	6365068 B1		02-04-2002
			US	6395367 B1		28-05-2002
			US	6576159 B1		10-06-2003
			US	2001024749 A1		27-09-2001
			US	2002009650 A1		24-01-2002
			US	2002102380 A1		01-08-2002
			US	2003052310 A1		20-03-2003
			US	2003066988 A1		10-04-2003
			US	2005074668 A1		07-04-2005
			US	2005123831 A1		09-06-2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/073424

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 9829358 A2	09-07-1998
		WO 9829388 A1	09-07-1998
		WO 9829389 A1	09-07-1998
		WO 9829396 A1	09-07-1998
		WO 9829399 A1	09-07-1998
		WO 9829877 A1	09-07-1998

CN 1775773	A	24-05-2006	NONE

JP 2003330195	A	19-11-2003	NONE

DE 19945890	A1	06-04-2000	NONE

JP 11260402	A	24-09-1999	JP 4127890 B2 30-07-2008
		JP 11260402 A	24-09-1999

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 6/16 (2006.01)	H 0 1 M 6/16	A
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, 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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

F ターム(参考) 5H032 AA01 CC17