(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
26 avril 2018 (26.04.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/072024 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 311/48 (2006.01) *H01G 9/035* (2006.01)
C07C 303/40 (2006.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
C09K 9/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2017/051244

(22) Date de dépôt international :
19 octobre 2017 (19.10.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
62/410,139 19 octobre 2016 (19.10.2016) US

(71) Déposant : **HYDRO-QUÉBEC** [CA/CA] ; 75, René-Lévesque West, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs : **KOZELJ, Matjaz** ; Hocevje 7, 1301 Krka (SI). **GAGNON, Catherine** ; 5630 de Vignieu, Apt 101, Contrecoeur, Québec J0L 1C0 (CA). **GUERFI, Abdelbast** ; 8655 Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). **ZAGHIB, Karim** ; 2006 Marcelle Ferron, Longueuil, Québec J4N 1T8 (CA).

(74) Mandataire : **ROBIC** ; 1001 Square-Victoria, Bloc E - 8e étage, Montréal, Québec H2Z 2B7 (CA).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2018/072024 A1

(54) Title: SULPHAMIC ACID DERIVATIVES AND PRODUCTION METHODS THEREOF

(54) Titre : DÉRIVÉS D'ACIDE SULFAMIQUE ET PROCÉDÉS POUR LEUR PRÉPARATION

(57) **Abstract:** The invention relates to methods for the production of sulphamic acid derivatives, for example, halogenated derivatives and the salts thereof, metallic or organic, are described. The present application also relates to the resulting sulphamic acid derivatives and to the uses thereof, for example, in electrolytic compositions for electrochemical uses.

(57) **Abrégé :** Des procédés pour la préparation de dérivés d'acide sulfamique, par exemple, des dérivés halogénés et leurs sels, métalliques ou organiques, sont décrits. Le présent document décrit aussi les dérivés d'acide sulfamique acide ainsi préparés et leurs usages, par exemple, dans des compositions d'électrolytes dans des applications électrochimiques.

DÉRIVÉS D'ACIDE SULFAMIQUE ET PROCÉDÉS POUR LEUR PRÉPARATION

DEMANDE RELIÉE

La présente demande revendique la priorité, sous la loi applicable, de la demande provisoire américaine no 62/410,139 déposée le 19 octobre 2016, le contenu de laquelle est incorporé ici par référence dans son intégralité et à toutes fins.

DOMAINE TECHNIQUE

Le domaine technique se réfère généralement aux procédés de préparation de dérivés d'acides sulfamiques, par exemple, de dérivés halogénés et leurs seuls, incluant des liquides ioniques. Le domaine technique se réfère aussi à ces dérivés d'acide sulfamique et à leur utilisation dans des électrolytes pour des applications en électrochimie.

CONTEXTE

Certains dérivés d'acide sulfamique, en raison de leurs propriétés uniques, ont gagné de l'importance dans des applications électrochimiques. Des exemples de tels composés incluent le bis(fluorosulfonyl)amide, le N-fluorosulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)amide et leurs sels, en particulier leurs sels de lithium (communément appelés LiFSI et LiFTFSI). Leurs propriétés uniques incluent une bonne solubilité, une stabilité électrochimique et une capacité à abaisser la viscosité et la température de fusion des liquides ioniques, c'est-à-dire lorsque ces fluorosulfonylamides sont utilisés comme anions dans des liquides ioniques (voir US 6,365,301, US 5,874,616, et US 2011/007086).

Des méthodes connues pour leur préparation comprennent la réaction d'acides halosulfuriques avec des isocyanates, sulfinylamines et phosphazènes. Cependant, ces méthodes prennent beaucoup de temps, nécessitant généralement des temps de réaction de plus de 20 heures pour assurer une bonne conversion.

La réaction de différents amides avec du pentachlorure de phosphore donnant des trichlorophosphazènes, qui peuvent ensuite être réagis avec divers acides pour produire de nouveaux amides disubstitués, en particulier le bis(fluorosulfonyl)amide et le N-fluorosulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl)amide ont été précédemment décrits (voir R. Appel *et al.*, *Chem. Ber.* 1962, *95*, 625-626; W. Haubold *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem*

1967, *352*, 113-121; V. H. W. Roesky *et al.*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1971, *7*, 171-175; et K. Xu *et al.*, *Inorg. Chem. Comm.* 1999, *2*, 261-264). Le principal inconvénient de ceux-ci est l'utilisation de composés du phosphore hautement corrosifs et toxiques et la séparation obligatoire des produits désirés de leurs sous-produits.

R. Appel *et al.*, *Chem. Ber.* 1962, *95*, 1753-1755; R. Appel *et al.*, *Chem. Ber.* 1964, *97*, 849-851; et le brevet américain no 8,134,027, ont décrit des réactions d'acides avec l'isocyanate de chlorosulfonyle. Les produits obtenus sont des amides substitués avec des groupements chlorosulfonyles. Cependant, des temps de réaction prolongés, c'est-à-dire plus de 24h dans certains cas, sont nécessaires pour la complétion de ces réactions.

La réaction d'amides avec le SO_2Cl_2 et l'acide chlorosulfonique génère typiquement des amides substitués par des groupements chlorosulfonyles, et ce, aussi après 24 heures sous reflux (voir M. Beran *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, *631*, 55-59; M. Beran *et al.*, *Polyhedron* 2010, *29*, 991-994; et la demande de brevet chinoise no 10174724).

La demande de brevet américaine publiée sous le no 2011/0070486 décrit la préparation du N-fluorosulfonyl(trifluorométhanesulfonyl)amide par l'acylation de trifluorométhanesulfonimide de potassium avec l'anhydride fluorosulfonique non commercialement disponible. Le brevet américain no 5,874,616 décrit la préparation, à basses températures, de N-fluorosulfonyl-(trifluorométhanesulfonyl)amide par l'acylation du trifluorométhanesulfonylamide en utilisant le très toxique fluorure de sulfuryle, rendant la méthode inappropriée lorsqu'une production à plus grande échelle est envisagée.

D'un autre côté, l'acylation de l'acide sulfamique a aussi été utilisée pour préparer divers acides N-sulfonyl sulfamiques (voir Scozzafava, A. *et al.*, *J. Enz. Inhib.*, 2000, *15*(5), 443-453). Cependant, la publication ne raporte que la préparation d'acide sulfamique substitué et de quelques sels.

Toutes les méthodes peécédemment mentionnées nécéssitent de longs temps de réaction, et ne sont donc pas adaptés à une production rentable.

La sulfonation d'amides non-halogénés (plus réactifs) avec le complexe pyridinium-trioxyde de soufre a aussi été décrite dans P. Baumgarten, *et al.*, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft (A and B Series)* 1931, *64*, 1582-1588. D'autres complexes de trioxyde de

soufre ont aussi été préparés et utilisés dans des sulfonations, tels que ceux examinés dans Gilbert, E.E., *Chem. Rev.*, 1962. 62(6): p. 549-589.

Un groupe a aussi étudié la préparation de divers dérivés d'acide sulfamique par la sulfonation d'amines et d'amidosulfates en utilisant des complexes de trioxyde de soufre (voir Kanetani, F. *et al.*, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi (J. Synth. Org. Chem. (Japan))*, 1974. 32, p. 460-466., et Kanetani, F. *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1974. 47(11), p. 2713-2716). La transformation subséquente de ces dérivés en dérivés halogénés d'acide sulfamique n'a pas été décrite.

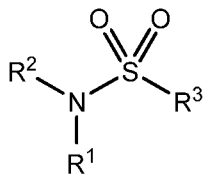
La préparation de chlorures de sulfonyle à partir de sels d'acide sulfonique est connue des chimistes organiciens (par exemple, voir Bögemann, M. *et al.*, eds. *Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, ed. E. Müller. Vol. IX. 1955, Georg Thieme: Stuttgart, pp 391-394, 561-597; Vogel, A., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5th ed1989, London: Longman Group, Ltd., pp 1284; et Blotny, G., *Tetrahedron Letters*, 2003. 44(7): p. 1499-1501).

La préparation de fluorures de sulfonyle a aussi été décrite dans Olah, G. *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1961. 26(1): p. 237-238.; Olah, G.A. *et al.*, *Synthesis*, 1973: p. 487-488.; Oláh, G. *et al.*, *Chem. Ber.*, 1956. 89(4): p. 862-864; et Olah, G.A., *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1979. 44(22): p. 3872-3881. Plusieurs composés ont également été préparés à partir de fluorures de soufre (voir Hudlicky, M., *Org. Reactions*, 1988. 35: p. 513-637).

Par conséquent, il est hautement souhaitable de développer un procédé amélioré pour la production de dérivés d'acide sulfamique.

SOMMAIRE

Selon un aspect, ici est décrit un procédé pour la préparation d'un dérivé d'acide sulfamique, ou d'un sel de celui-ci et d'un ou plusieurs cation(s) métallique(s) ou organique(s). Par exemple, le dérivé d'acide sulfamique est défini selon la Formule I:



Formule I

dans laquelle,

R^1 est choisi parmi un hydrogène et les groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle ou C_5-C_{10}hétéroaryle, les groupements alkyle, aryle et hétéroaryle étant éventuellement halogénés, ou R^1 et l'atome d'azote adjacent forment ensemble un sel dans lequel l'atome d'azote est chargé négativement (anion) et R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ ou X^+;

R^2 est choisi parmi un hydrogène, cyano, sulfonyle, chlorosulfonyle, fluorosulfonyle, chlorocarbonyle, fluorocarbonyle, C_1-C_{24}alkanoyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, aryloyle éventuellement halogéné, hétéroaryloyle éventuellement halogéné, C_1-C_{24}alkanesulfonyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, arylsulfonyle éventuellement halogéné, et hétéroarylsulfonyle éventuellement halogéné;

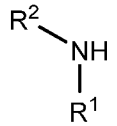
R^3 est choisi parmi OH, F, Cl, $O^-(M^{n+})_{1/n}$, O^-X^+, et C_1-C_{24}alcoxy linéaire ou ramifié éventuellement halogéné;

$(M^{n+})_{1/n}$ est un cation d'un métal, dans lequel M est un métal et n est un nombre entier de 1 à 4, par exemple, M est Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Sn, V, Cr, ou Mn, par exemple, M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Sc, et Ti, par exemple M est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou l'aluminium, ou M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba, et n est 1 ou 2; et

X^+ représente un cation organique, par exemple, choisi parmi ammonium, alkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium, tétraalkylammonium, 1,3-dialkylimidazolium, N-alkylpyrrolidinium, N-alkylpipéridinium, trialkyloxonium, trialkylsulfonium, tétraalkylphosphonium, et ainsi de suite;

le procédé comprenant les étapes de:

i) mise en contact d'un composé de formule :



avec une source de trioxyde de soufre et une amine tertiaire et chauffage à une température située entre environ 50°C et environ 300°C; et

ii) conversion éventuelle du produit obtenu à l'étape (i) pour produire un composé de Formule I.

Il est entendu que lorsque le composé ci-dessus, ou tout autre composé décrit dans le présent document, est sous forme de sel, alors le rapport de l'anion au cation est entendu comme visant l'électroneutralité du composé (par exemple, deux dérivés d'acide sulfamique de charge -1 peuvent être nécessaires lorsqu'un cation magnésium Mg^{2+} est utilisé de cation, de même deux cations lithium (+1) peuvent être combinés à un dianion d'un dérivé d'acide sulfamique).

Selon un mode de réalisation, la source de trioxyde de soufre est choisie parmi le SO_3 (le trioxyde de soufre lui-même) et ses oligomères et polymères; le H_2SO_4 (acide sulfurique); $H_2S_2O_7$ (acide disulfurique) et d'autres acides polysulfuriques et leurs sels; $ClSO_3H$ (acide chlorosulfonique) et ses sels; le FSO_3H (acide fluorosulfonique) et ses sels; le complexe SO_3-ammoniac (acide sulfamique); les complexes de trioxyde de soufre avec des amines organiques; les complexes de trioxyde de soufre avec d'autres composés organiques tels que dioxane, thioxane, diméthylformamide; et les acylsulfates, ces derniers étant générés par l'introduction de SO_3 dans des acides carboxyliques secs, par exemple, le sulfate d'acétyle ($CH_3C(O)OSO_3H$).

Dans un autre mode de réalisation, la source de trioxyde de soufre et l'amine tertiaire sont ajoutés ensemble sous forme de complexe, et l'amine tertiaire est choisi parmi les composés suivants : triméthylamine, triéthylamine, tripropylamine, tributylamine, diisopropyléthylamine, pyrrolidines et morpholines substituées par un *N*-alkyle, pyridine, picoline, lutidine, quinoline, *N,N*-diméthylaniline, et d'autres amines. Par exemple, le complexe est choisi parmi les complexes pyridine-trioxyde de soufre, triméthylamine-trioxyde de soufre et triéthylamine-trioxyde de soufre.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape (i) comprend le chauffage à une température située entre environ 100°C et environ 250°C, ou entre environ 150°C et environ 220°C, par exemple, sur une période de moins de 10 heures, moins de 4 heures, ou moins de 1 heure. Selon un mode de réalisation, l'étape (i) est effectuée sans addition de solvant.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend l'étape (ii) laquelle inclut la mise en contact du produit obtenu à l'étape (i) avec une base métallique. Par exemple, la base métallique est choisie parmi les hydroxydes métalliques, les alkoxydes métalliques, les organométalliques et les réactifs de Grignard, ledit métal étant choisi

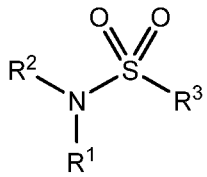
parmi les métaux alcalins, métaux alcalino-terreux, et l'aluminium, par exemple, la base métallique est un hydroxyde d'un métal.

Dans un autre mode de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de traitement du produit de l'étape (i) ou de l'étape (ii) avec un acide fort ou le passage d'une solution de celui-ci à travers une résine échangeuse d'ions acides. Par exemple, l'acide fort est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, et l'acide trifluorométhanesulfonique.

Dans un autre mode de réalisation, le procédé comprend l'étape (ii) laquelle inclut la mise en contact du produit obtenu à l'étape (i) avec un agent de chloration. Par exemple, l'agent de chloration est choisi parmi les chlorures d'acides inorganiques et organiques, tels que PCl_5, $POCl_3$, $SOCl_2$, $ClSO_3H$, $COCl_2$, ClCOCOCl, chlorures de soufre, chlorure cyanurique, chlorure d'acétyle, chlorure de trifluoroacétyle, chlorure de méthanesulfonyle, chlorure de trifluorométhanesulfonyle, chlorure de benzoyle, (trichlorométhyl)benzène, chlorure de benzènesulfonyle, chlorure de toluènesulfonyle et similaires, par exemple, l'agent chlorant est $SOCl_2$, $COCl_2$, ou ClCOCOCl. Dans encore un autre mode de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de mise en contact du produit obtenu à l'étape (ii), après chloration, avec un agent de fluoration. Par exemple, l'agent de fluoration est choisi parmi les sels de fluorure ou de bifluorure d'hydrogène (comme un sel d'ammonium, de sodium, de potassium, ou de césium, par exemple, KF ou KHF_2), et un sel complexe d'amines et d'acide fluorhydrique (tel que les polyhydrofluorures de pyridinium ou de triéthylammonium).

Dans un autre mode de réalisation, le procédé comprend l'étape (ii) laquelle inclut la mise en contact du produit obtenu à l'étape (i) avec un agent fort de fluoration. Dans un autre mode de réalisation, l'agent de fluoration est choisi parmi les fluorures d'acides inorganiques et organiques réactifs, tels que PF_5, POF_3, SOF_2, FSO_3H, COF_2, FCOCOF, hexafluorophosphates organiques et inorganiques, hexafluorosilicates, tétrafluoroborates, tétrafluorure de soufre et des dérivés organiques (comme le trifluorure de diéthylaminosulfure (DAST) et le trifluorure de morpholinosulfure), fluorure cyanurique, fluorure d'acétyle, fluorure de trifluoroacétyle, fluorure de méthanesulfonyle, fluorure de trifluorométhanesulfonyle, fluorure de benzoyle, (trifluorométhyl)benzène, fluorure de benzènesulfonyle, fluorure de toluènesulfonyle et similaires.

Selon un autre aspect, la présente se rapporte à un dérivé d'acide sulfamique préparé par un procédé tel qu'ici décrit. Dans un mode de réalisation, le dérivé d'acide sulfamique est défini par la Formule I:



Formule I

dans laquelle,

R^1 est choisi parmi un hydrogène et des groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle ou C_5-C_{10}hétéroaryle, les groupements alkyle, aryle et hétéroaryle étant éventuellement halogénés, ou R^1 et l'atome d'azote adjacent forment ensemble un sel dans lequel l'atome d'azote est chargé négativement (anion) et R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ ou X^+;

R^2 est choisi parmi un hydrogène, cyano, sulfonyle, chlorosulfonyle, fluorosulfonyle, chlorocarbonyle, fluorocarbonyle, C_1-C_{24}alkanoyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, aryloyle éventuellement halogéné, hétéroaryloyle éventuellement halogéné, C_1-C_{24}alkanesulfonyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, arylsulfonyle éventuellement halogéné, et hétéroarylsulfonyle éventuellement halogéné;

R^3 est choisi parmi OH, F, Cl, $O^-(M^{n+})_{1/n}$, O^-X^+, et C_1-C_{24}alcoxy linéaire ou ramifié éventuellement halogéné;

$(M^{n+})_{1/n}$ est un cation d'un métal, dans lequel M est un métal et n est un nombre entier de 1 à 4, par exemple, M est Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Sn, V, Cr, ou Mn, par exemple, M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Sc, et Ti, par exemple M est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou l'aluminium, ou M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba, et n est 1 ou 2; et

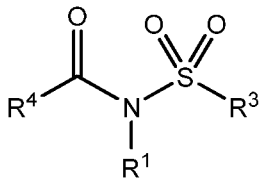
X^+ représente un cation organique, par exemple, choisi parmi ammonium, alkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium, tétraalkylammonium, 1,3-dialkylimidazolium, N-alkylpyrrolidinium, N-alkylpipéridinium, trialkyloxonium, trialkylsulfonium, tétraalkylphosphonium, et similaires.

Dans un mode de réalisation, R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ où M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Sn, V, Cr, et Mn. Dans un autre mode de réalisation, M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Sc, et Ti, ou M est Li, Na ou K.

Dans un autre mode de réalisation, R^1 est X^+ et est choisi parmi les ions ammonium, alkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium, tétraalkylammonium, 1,3-dialkylimidazolium, N-alkylpyrrolidinium, N-alkylpipéridinium, trialkyloxonium, trialkylsulfonium, tétraalkylphosphonium et autres ions similaires. Dans certains cas, un sel incluant un cation organique peut être liquide à température ambiante, formant ainsi un liquide ionique.

Dans un mode de réalisation, R^2 est choisi parmi les groupements chlorosulfonyle, fluorosulfonyle, chlorocarbonyle, fluorocarbonyle, C_1-C_{24}alkanoyle linéaire ou ramifié, C_1-C_{24}alkanoyle perfluoré linéaire ou ramifié, C_1-C_{24}alkanesulfonyle linéaire ou ramifié, et C_1-C_{24}alkanesulfonyle perfluoré linéaire ou ramifié, tous les autres groupements étant tels qu'ici définis.

Dans un autre mode de réalisation, le dérivé d'acide sulfamique est un composé de Formule II:

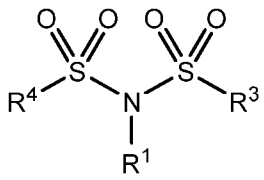


Formule II

dans laquelle R^1 et R^3 sont tels que définis précédemment; et

R^4 est choisi parmi hydrogène, cyano, fluor, chlore, et un groupement C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle ou C_5-C_{10}hétéroaryle, chacun étant éventuellement halogéné.

Dans un autre mode de réalisation, le dérivé d'acide sulfamique est un composé de Formule III:



Formule III

dans laquelle R^1, R^3, et R^4 sont tels que définis précédemment.

Dans un mode de réalisation, R^4 dans la Formule II ou III est choisi parmi le fluor, le chlore, et un C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, tous les autres groupements étant tels qu'ici définis. Dans un autre mode de réalisation, R^4 est un groupement C_1-C_{24}alkyle perfluoré linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle perfluoré, ou C_5-C_{10}hétéroaryl perfluoré, par exemple, un groupement C_1-C_{24}alkyle linéaire perfluoré, tous les autres groupements étant tels qu'ici définis.

Dans un autre mode de réalisation, selon l'une ou l'autre des formules ci-dessus, R^1 est $M^{n+}{}_{1/n}$ dans lequel M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, et Al, tous les autres groupements étant tels qu'ici définis. Dans l'alternative, R^1 est choisi parmi un C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, un C_6-C_{10}aryle et un C_5-C_{10}hétéroaryle chacun étant éventuellement perhalogéné, par exemple, R^1 est un C_1-C_{24}alkyle perhalogéné linéaire ou ramifié, tel qu'un C_1-C_{24}alkyle perfluoré linéaire ou ramifié, tous les autres groupements étant tels qu'ici définis.

Dans encore un autre mode de réalisation, R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ et R^3 est $O^-(M^{n+})_{1/n}$, dans lequel M et n sont identiques à chaque instance et sont tels qu'ici définis, par exemple, M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba, et n est 1 ou 2, ou M est Li et n est 1, les autres groupements étant tels qu'ici définis. Dans un autre mode de réalisation, R^3 est F ou Cl, les autres groupements étant tels qu'ici définis.

Le présent document se rapporte aussi à un dérivé d'acide sulfamique choisi parmi les Composés 1 à 9, les Composés 10 à 18, les Composés 19 à 27, ou les Composés 28 à 36, tels que définis plus bas.

La présente technologie se rapporte aussi à un électrolyte ou composition d'électrolyte comprenant un dérivé d'acide sulfamique préparé par un procédé du présent document, ou tel qu'ici décrit. Par exemple, l'électrolyte peut comprendre en outre un solvant ou un

polymère solvatant approprié pour la préparation d'électrolytes polymères. L'électrolyte peut être sous forme liquide ou gel, incluant éventuellement un séparateur (membrane), ou sous forme solide.

Aussi envisagées sont les cellules électrochimiques comprenant un électrolyte tel qu'ici défini, une électrode et une contre-électrode, par exemple, une batterie, un dispositif électrochrome ou un condensateur. Selon un exemple, la batterie est une batterie au lithium ou lithium-ion. L'utilisation de ces cellules électrochimiques dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans des dispositifs informatiques et/ou de télécommunications est également envisagée.

Bien que les composés ci-dessus puissent être utiles en électrochimie, d'autres utilisations, comme la catalyse chimique, peuvent également être envisagées.

D'autres caractéristiques de la technologie actuelle seront mieux comprises à la lecture de la description ci-dessous.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 présente le potentiel en fonction du temps à l'étape de formation dans une pile ou demi-pile utilisant un électrolyte contenant du LiFSI produit par le présent procédé respectivement avec (a) $LiFePO_4$ et (b) graphite comme matériau d'électrode, selon l'Exemple 13.

La Figure 2 montre la capacité en décharge en fonction du taux de décharge (capacité de puissance) pour une pile ou demi-pile utilisant un électrolyte contenant du LiFSI produit par le présent procédé respectivement avec (a) $LiFePO_4$ et (b) graphite comme matériau d'électrode, selon l'Exemple 13.

La Figure 3 montre les résultats de tests de stabilité, illustrés par la variation de la capacité de la cellule en fonction du nombre de cycles, pour une pile ou demi-pile utilisant un électrolyte contenant du LiFSI produit par le présent procédé respectivement avec (a) $LiFePO_4$ et (b) graphite comme matériau d'électrode, selon l'Exemple 13.

La Figure 4 présente le potentiel en fonction du temps à l'étape de formation dans deux demi-piles identiques utilisant un électrolyte contenant du LiFTFSI produit par le présent procédé avec une électrode de graphite selon l'Exemple 14.

La Figure 5 montre les résultats de tests de stabilité, illustrés par la variation de la capacité de la cellule en fonction du nombre de cycles, pour une demi-pile utilisant un électrolyte contenant du LiFTFSI produit par le présent procédé avec une électrode de graphite selon l'Exemple 14.

La Figure 6 montre les données comparatives de capacité de décharge en fonction du taux de décharge (capacité de puissance) pour 3 demi-piles utilisant un électrolyte contenant du LiFSI (triangles), du LiFTFSI (losanges), les deux étant produits par le présent procédé, et du $LiPF_6$ (carrés) avec une électrode de graphite selon l'Exemple 15.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Tous les termes et expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont les mêmes définitions que celles généralement comprises par la personne versée dans l'art de la technologie actuelle. La définition de certains termes et expressions utilisés est néanmoins fournie ci-dessous.

Le terme « environ » tel qu'utilisé dans le présent document signifie approximativement, dans la région de, et autour de. Lorsque le terme « environ » est utilisé en lien avec une valeur numérique, il la modifie, par exemple, au-dessus et en dessous par une variation de 10% par rapport à la valeur nominale. Ce terme peut aussi tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale d'un appareil de mesure ou de l'arrondissement.

Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indication contraire, toujours incluses dans la définition.

Les structures chimiques décrites ici, sont dessinées suivant les conventions du domaine. Aussi, lorsqu'un atome, comme un atome de carbone, tel que dessiné semble inclure une valence incomplète, alors on assume que la valence est satisfaite par un ou plusieurs atomes d'hydrogène même s'ils ne sont pas explicitement dessinés.

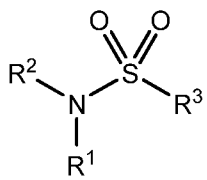
Tel qu'ici utilisé, le terme « alkyle » réfère à un groupement hydrocarbone saturés ayant entre un et vingt-quatre atomes de carbone, incluant les groupements linéaires ou ramifiés. Des exemples de groupements alkyles comprennent, sans limitation, méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, isopropyle,

tert-butyle, *sec*-butyle, isobutyle, et ainsi de suite. Le terme « C_i-C_{ii}alkyle » réfère à un groupement alkyle ayant du nombre « i » au nombre « ii » d'atome(s) de carbone.

Tel qu'ici utilisé, le terme « aryle » réfère à un groupement aromatique possédant 4n+2 électrons π(pi), où n est un nombre entier allant de 1 à 3, dans un système conjugué monocyclique ou polycyclique (fusionné ou non) et ayant de six à quatorze atomes de cycles. Un système polycyclique inclut au moins un cycle aromatique. Le groupement peut être lié directement, ou connecté via un groupement C_1-C_3alkyle. Des exemples de groupements aryles incluent, sans limitation, phényle, benzyle, phénéthyle, 1-phényléthyl, tolyle, naphthyle, biphényle, terphényle, indényle, benzocyclooctényle, benzocycloheptényle, azulényle, acénaphthylényle, fluorényle, phénanthrényle, anthracényle, pérylényle, et ainsi de suite. Le terme aryle inclut les groupements substitués ou non substitués. Par exemple, le terme "C_6-$C_n$aryle" réfère à un groupe aryles ayant de 6 au nombre "n" indiqué d'atomes de carbone dans la structure cyclique.

Tel qu'ici utilisé, le terme « hétéroaryle » réfère à un groupement aryle possédant 4n+2 électrons π(pi), où n est un nombre entier allant de 1 à 3, dans un système conjugué monocyclique ou polycyclique et ayant de cinq à quatorze atomes de cycles, et où au moins un atome de carbone est remplacé par un hétéroatome tel l'azote, l'oxygène ou le soufre, ou par un groupe comprenant cet hétéroatome (par exemple, NH, NR_x (R_x étant alkyle, acyle, aryle, hétéroaryle ou cycloalkyle), SO, et autres groupes similaires). Un système polycyclique inclut au moins un cycle hétéroaromatique. Les hétéroaryles peuvent être connectés directement, ou un groupement C_1-C_3alkyle. Les groupes héteroaryles peuvent être connectés au reste de la molécule par un atome de carbone ou par un hétéroatome, (comme l'azote), lorsque possible.

La présente demande se rapporte à un procédé pour la préparation de dérivés de l'acide sulfamique, par exemple, un composé de Formule I:



Formule I

dans laquelle,

R^1 est choisi parmi l'hydrogène et les groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle et C_5-C_{10}hétéroaryle, chacun étant éventuellement halogéné, ou R^1 et l'atome d'azote adjacent forment ensemble un sel dans lequel l'atome d'azote est chargé négativement (anion) et R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ ou X^+;

R^2 est choisi parmi l'hydrogène et les groupements cyano, sulfonyle, chlorosulfonyle, fluorosulfonyle, chlorocarbonyle, fluorocarbonyle, C_1-C_{24}alkanoyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, aryloyle éventuellement halogéné, hétéroaryloyle éventuellement halogéné, C_1-C_{24}alkanesulfonyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, arylsulfonyle éventuellement halogéné, et hétéroarylsulfonyle éventuellement halogéné;

R^3 est choisi parmi OH, F, Cl, $O^-(M^{n+})_{1/n}$, O^-X^+, et C_1-C_{24}alcoxy linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, par exemple, C_1-C_8alcoxy linéaire ou ramifié éventuellement halogéné;

$(M^{n+})_{1/n}$ est un cation d'un métal, dans lequel M est un métal et n est un nombre entier choisi dans l'intervalle de 1 à 4, par exemple, M est Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Sn, V, Cr, ou Mn, par exemple, M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Sc, et Ti, par exemple, M est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou l'aluminium, ou M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba, et n est 1 ou 2, ou encore, M est Li et n est 1; et

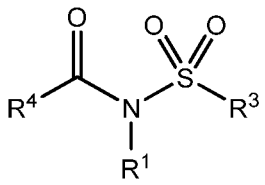
X^+ représente un cation organique, par exemple, choisi parmi ammonium, alkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium, tétraalkylammonium, 1,3-dialkylimidazolium, N-alkylpyrrolidinium, N-alkylpipéridinium, trialkyloxonium, trialkylsulfonium, tétraalkylphosphonium, et autres cations organiques similaires.

Selon un exemple, au moins un de R^1, R^2 et R^3 est un groupement halogéné. R^1 peut être choisi parmi l'hydrogène et les groupements C_1-C_8alkyle linéaire ou ramifié, C_6aryle et C_5-C_6hétéroaryle, chacun étant éventuellement halogéné. Selon un autre exemple, R^1 et l'atome d'azote adjacent forment ensemble un sel dans lequel l'atome d'azote est chargé négativement (anion) et R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$. Selon un exemple différent, R^1 et l'atome d'azote adjacent forment ensemble un sel dans lequel l'atome d'azote est chargé négativement (anion) et R^1 est X^+.

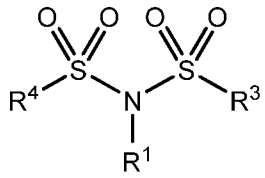
Selon un autre exemple, R^2 est choisi parmi les groupements C_1-C_{24}alkanoyle perfluoré linéaire ou ramifié, aryloyle perfluoré, hétéroaryloyle perfluoré, C_1-C_{24}alkanesulfonyle perfluoré linéaire ou ramifié, arylsulfonyle perfluoré, et hétéroarylsulfonyle perfluoré. Selon certains exemples, le groupement C_1-C_{24}alkanoyle ou C_1-C_{24}alkanesulfonyle perfluoré est linéaire.

Dans un autre exemple, R^2 est choisi parmi les groupements C_1-C_8alkanoyle perfluoré linéaire ou ramifié, C_6aryloyle perfluoré, C_5-C_6hétéroaryloyle perfluoré, C_1-C_8alkanesulfonyle perfluoré linéaire ou ramifié, C_6arylsulfonyle perfluoré, et C_5-C_6hétéroarylsulfonyle perfluoré. Selon certains exemples, le groupement C_1-C_8alkanoyle ou C_1-C_8alkanesulfonyle perfluoré est linéaire.

Selon un autre exemple, le dérivé d'acide sulfamique est un composé de Formule II ou III:



Formule II



Formule III

dans laquelle,

R^1 et R^3 sont tels que définis précédemment; et

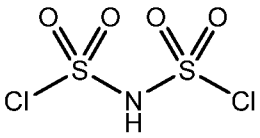
R^4 est choisi parmi l'hydrogène, cyano, fluor, chlore, et les groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle ou C_5-C_{10}hétéroaryle, chacun étant éventuellement halogéné.

Selon un autre exemple, au moins un de R^3 et R^4 est un halogène, c'est-à-dire un atome de fluor ou de chlore et les autres groupements sont tels que définis précédemment. Par exemple, R^3 est un halogène, c'est-à-dire un atome de fluor ou de chlore.

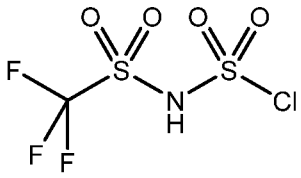
Selon une alternative, R^4 est choisi parmi les groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle ou C_5-C_{10}hétéroaryle, chacun étant éventuellement halogéné. Par exemple, R^4 est choisi parmi les groupements C_1-C_{24}alkyle perfluoré linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle perfluoré, et C_5-C_{10}hétéroaryle perfluoré. Selon certains exemples, le groupement C_1-C_{24}alkyle perfluoré est linéaire.

Selon une autre alternative, R^4 est choisi parmi les groupements C_1-C_8alkyle linéaire ou ramifié, un C_6aryle ou un C_5-C_6hétéroaryle, chacun étant éventuellement halogéné. Par exemple, R^4 est choisi parmi les groupements C_1-C_8alkyle perfluoré linéaire ou ramifié, C_6aryle perfluoré, et C_5-C_6hétéroaryle perfluoré. Selon certains exemples, le groupement C_1-C_8alkyle perfluoré est linéaire.

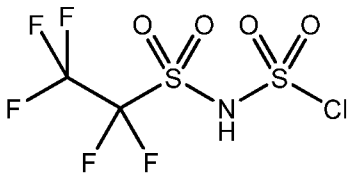
Des exemples de dérivés d'acide sulfamique comprennent, sans limitation, les composés suivants:



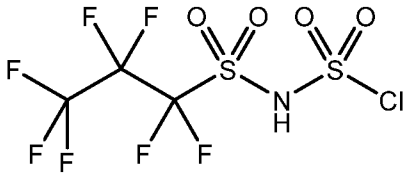
Composé 1



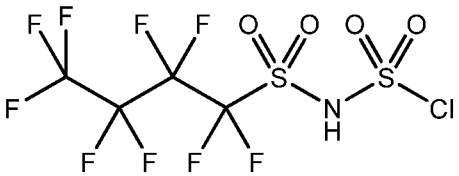
Composé 2



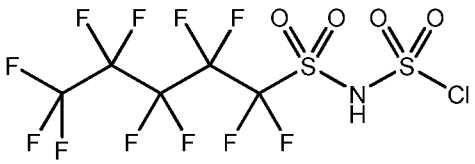
Composé 3



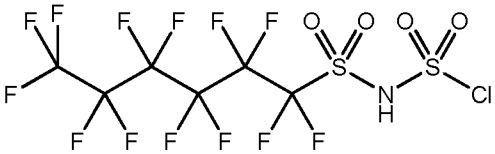
Composé 4



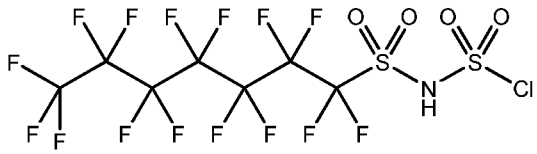
Composé 5



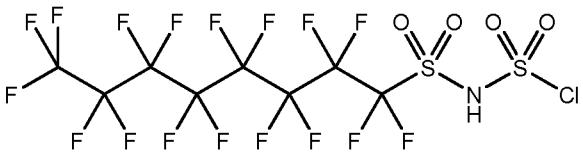
Composé 6



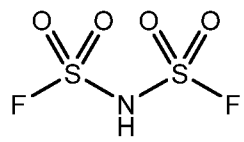
Composé 7



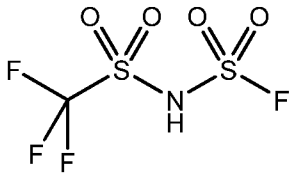
Composé 8



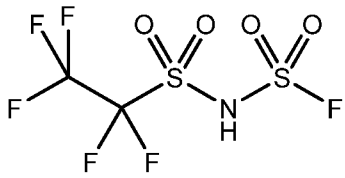
Composé 9



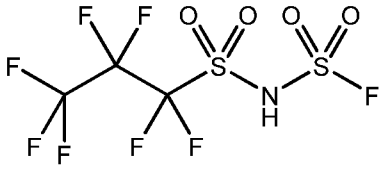
Composé 10



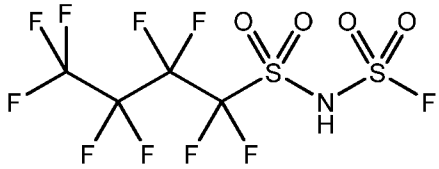
Composé 11



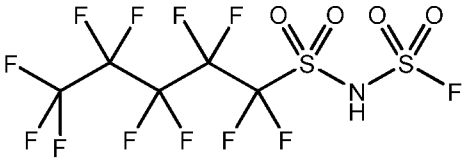
Composé 12



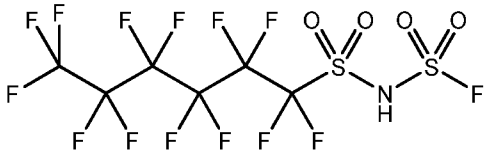
Composé 13



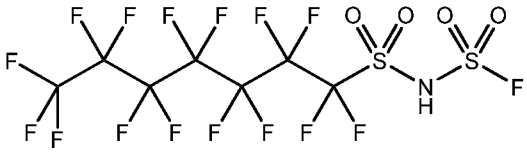
Composé 14



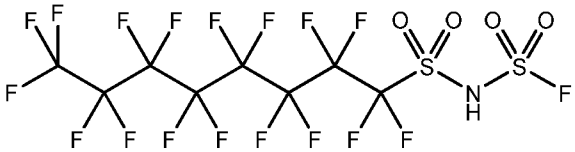
Composé 15



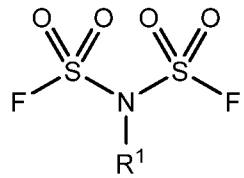
Composé 16



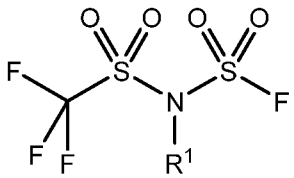
Composé 17



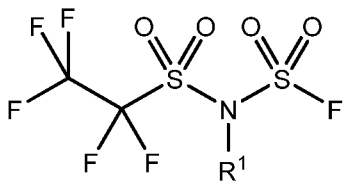
Composé 18



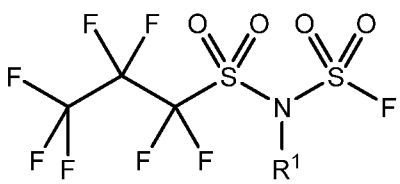
Composé 19



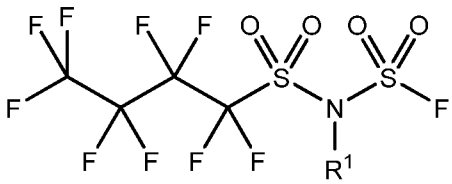
Composé 20



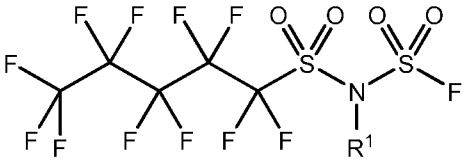
Composé 21



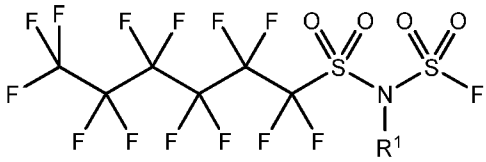
Composé 22



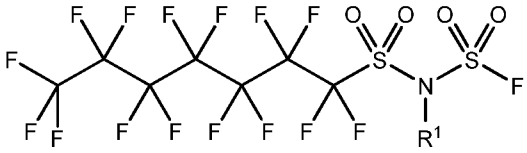
Composé 23



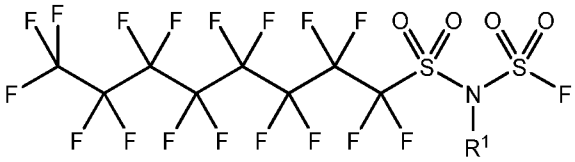
Composé 24



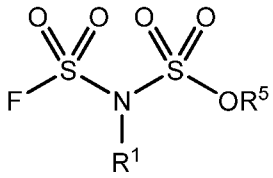
Composé 25



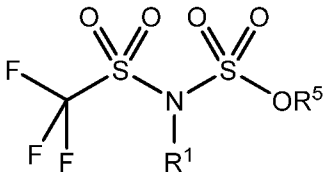
Composé 26



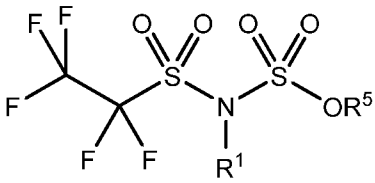
Composé 27



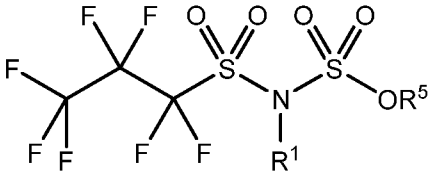
Composé 28



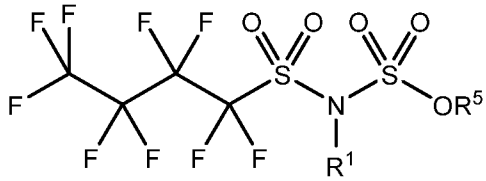
Composé 29



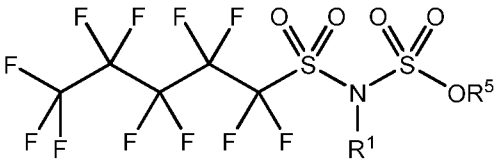
Composé 30



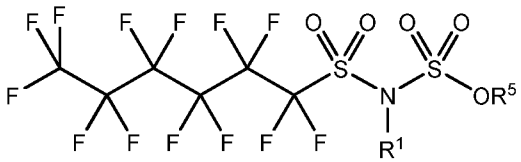
Composé 31



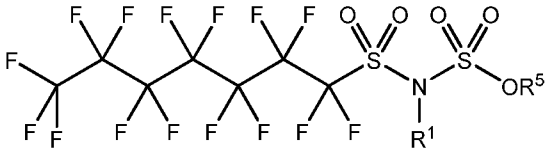
Composé 32



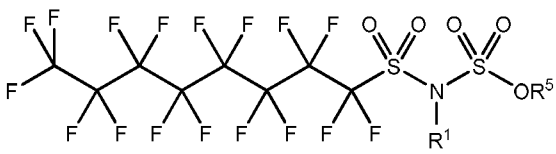
Composé 33



Composé 34



Composé 35

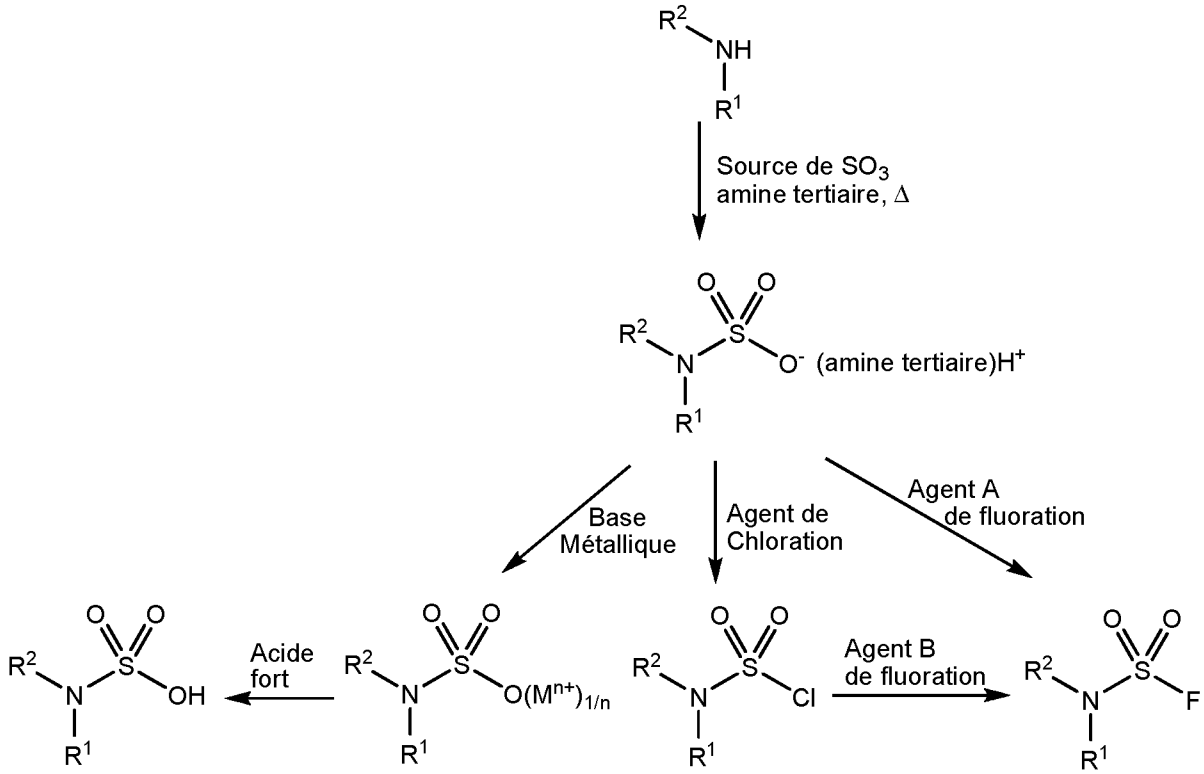


Composé 36

dans lesquels R^1 est tel que défini précédemment et R^5 est un groupement C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, ou OR^5 est $O^-(M^{n+})_{1/n}$ ou O^-X^+, où M, X et n sont tels qu'ici définis.

Des procédés sont aussi décrits pour la préparation de dérivés d'acide sulfamique tels que définis dans le présent document. Des exemples de ces procédés sont illustrés au Schéma 1:

Schéma 1:



dans lequel R^1, R^2, M et n sont tels que précédemment décrits.

Les sources de SO_3 incluent tout composé chimique qui peut générer du trioxyde de soufre dans des conditions réactionnelles spécifiques. Par exemple, ces composés peuvent être choisis parmi les réactifs suivants: SO_3 (le trioxyde de soufre lui-même) et ses et ses oligomères et polymères; H_2SO_4 (acide sulfurique); $H_2S_2O_7$ (acide disulfurique) et d'autres acides polysulfuriques et leurs sels; $ClSO_3H$ (acide chlorosulfonique) et ses sels; FSO_3H (acide fluorosulfonique) et ses sels; complexe SO_3-ammoniac (acide sulfamique); complexes de trioxyde de soufre et d'amines organiques telles que triméthylamine, triéthylamine, tripropylamine, tributylamine,

diisopropyléthylamine, pyrrolidines et morpholines substituées par un *N*-alkyl, pyridine, picoline, lutidine, quinoline, *N,N*-diméthylaniline, et d'autres amines; les complexes de trioxyde de soufre avec d'autres composés organiques tels le dioxane, le thioxane, le diméthylformamide; et les acylsulfates lesquels sont générés par l'introduction de SO_3 dans des acides carboxyliques secs (sans présence d'eau), par exemple, le sulfate d'acétyle ($CH_3C(O)OSO_3H$).

Les amines tertiaires utilisées dans les réactions illustrées au Schéma 1 ci-dessus sont des amines possédant trois substituants organiques (c'est-à-dire n'ayant pas d'atome d'hydrogène lié de façon covalente à l'atome d'azote). Des exemples d'amines tertiaires comprennent, sans limitation, les amines suivantes : triméthylamine, triéthylamine, tripropylamine, tributylamine, diisopropyléthylamine, pyrrolidines et morpholines substituées par un *N*-alkyl, quinuclidine, *N*-méthylimidazole, pyridine, picoline, lutidine, quinoline, *N,N*-diméthylaniline, et autre amines similaires. Par exemple, la source de trioxyde de soufre et l'amine tertiaire sont utilisés sous forme de complexe de trioxyde de soufre-amine tertiaire.

Les agents de chloration qui peuvent être utilisés pour la conversion de sels d'acide sulfamique substitué et d'amine tertiaire en chlorures de sulfamoyle substitué peuvent être choisi parmi les chlorures d'acides inorganiques et organiques, par exemple, PCl_5, $POCl_3$, $SOCl_2$, $ClSO_3H$, $COCl_2$, ClCOCOCl, chlorures de soufre, chlorure cyanurique, chlorure d'acétyle, chlorure de trifluoroacétyle, chlorure de méthanesulfonyle, chlorure de trifluorométhanesulfonyle, chlorure de benzoyle, (trichlorométhyl)benzène, chlorure de benzènesulfonyle, chlorure de toluènesulfonyle et autres composés qui sont connus de la personne versée dans l'art. Dans certains exemples de chloration, il peut être avantageux d'ajouter de petites quantités de *N,N*-diméthylformamide ou d'autres carboxamides *N,N*-disubstitués comme catalyseur.

Les agents A de fluoration pouvant être utilisés pour la transformation directe de sels d'acide sulfamique substitué et d'amine tertiaire en fluorures de sulfamoyle substitué peuvent être choisi parmi les fluorures d'acides inorganiques et organiques réactifs, par exemple, PF_5, POF_3, SOF_2, FSO_3H, COF_2, FCOCOF, les hexafluorophosphates organiques et inorganiques, les hexafluorosilicates, les tétrafluoroborates, le tétrafluorure de soufre et ses dérivés organiques tel le DAST (trifluorure de diéthylaminosulfure) et le trifluorure de morpholinosulfure; fluorure cyanurique, fluorure

d'acétyle, (trifluorométhyl)benzène, fluorure de trifluoroacétyle, fluorure de méthanesulfonyle, fluorure de trifluorométhanesulfonyle, fluorure de benzoyle, fluorure de benzènesulfonyle, fluorure de toluènesulfonyle et autres composés qui peuvent être choisis par la personne versée dans l'art.

Les agents B de fluoration qui peuvent être utilisés pour la transformation of chlorures de sulfamoyle substitué en fluorures de sulfamoyle substitué comprennent des agents de fluoration moins réactifs tels que le fluorure d'hydrogène et des sels de fluorure, par exemple, les fluorures d'ammonium, de sodium, de potassium, et de césium et leurs équivalents bifluorures d'hydrogène (exemple $HN_4^+HF_2^-$). Des sels complexes d'amines et d'acide fluorhydrique, comme les polyhydrofluorures de pyridinium et de triéthylammonium. En outre, tous les agents A de fluoration énumérés au paragraphe précédent peuvent également être utilisés comme agents B de fluoration.

La base métallique inclut tout composé basique comprenant au moins un cation d'un métal comme contre ion d'un anion basique. Des exemples connus comprennent les hydroxydes, alkoxydes et, dans des cas particuliers, des amides substitués de métaux, mais les organométalliques et les réactifs de Grignard pourraient aussi être utilisés comme bases particulièrement fortes.

Des exemples d'acides forts appropriés pour la conversion de sels d'acide sulfamique substitué en acides sulfamiques libres doivent avoir un pKa plus bas que celui de l'acide sulfamique substitué, ou devrait former un précipité insoluble avec le cation métallique. Des exemples de tels acides comprennent l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, et l'acide trifluorométhanesulfonique. Une résine échangeuse d'ions acide pourrait également être utilisée comme source d'acide fort.

Les procédés pour la préparation de dérivés d'acide sulfamique définis ici comprennent une première étape qui est la sulfonation d'une amine ou d'un amide avec du trioxyde de soufre ou un de ses dérivés réactifs en présence d'une amine tertiaire. Le produit ainsi obtenu est le deuxième composé au Schéma 1 ci-dessus, par exemple, un composé de Formule I tel qu'ici défini, dans lequel R^3 est O^-X^+, où X^+ représente une amine tertiaire protonée, c'est-à-dire que le composé de Formule I est un sel d'ammonium tertiaire d'un acide sulfamique substitué (par exemple, un sel d'ammonium tertiaire d'amidosulfonate substitué). Cette étape de sulfonation, laquelle résulte en la

formation d'une groupement sulfamoyle, est très rapide, présentant un avantage important par rapport aux procédés existants décrits plus haut.

Après cette première étape de sulfonation, des étapes additionnelles peuvent être effectuées afin d'obtenir les différents composés définis par la Formule I. Ces étapes additionnelles dépendront du produit final désiré.

Une première catégorie est la transformation d'un groupement amidosulfonate en un groupement chlorure de sulfamoyle. Dans ce cas, le sel d'ammonium tertiaire d'acide sulfamique substitué obtenu à la première étape est réagi avec un agent de chloration afin de substituer l'atome d'oxygène par un atome de chlore. De façon similaire, la conversion du groupement amidosulfonate en groupement fluorure de sulfamoyle sera accomplie par la réaction du sel d'ammonium tertiaire d'acide sulfamique substitué avec un agent fort de fluoration, remplaçant ainsi l'atome d'oxygène par un atome de fluor, ou le groupement chlorure de sulfamoyle, obtenu par chloration, peut être converti en groupement fluorure de sulfamoyle par l'utilisation d'agents de fluoration plus doux.

Si un sel métallique d'acide sulfamique divalent (tel un azanidosulfonate substitué), avec une charge négative à la fois sur l'atome d'azote et sur l'atome d'oxygène du sulfonate (voir la Formule I où R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ et R^3 est $O^-(M^{n+})_{1/n}$), est désiré, le sel d'ammonium tertiaire d'acide sulfamique substitué obtenu à la première étape est réagi avec une base métallique de manière à substituer le cation ammonium tertiaire par un cation métallique. Ces sels peuvent aussi être utilisés dans la préparation d'un acide sulfamique substitué libre par la réaction de sels métalliques avec un acide fort ou par la mise en contact d'une solution d'un sel d'acide sulfamique substitué avec une résine échangeuse d'ions acide.

Les composés de départ pour la préparation de dérivés d'acide sulfamique sont choisis parmi les amines substitués, et les amides simples ou substituées. Par exemple, les alkylamines primaires peuvent permettre d'obtenir les dérivés d'acide sulfamique *N*-substitués, par exemple, des sels d'acide *N*-alkylimidodisulfurique et autres dérivés de l'acide *N*-alkylimidodisulfurique, les carboxamides primaires et les sulfamides primaires peuvent fournir des amides secondaires mixtes, et les *N*-alkylamides peuvent permettre d'obtenir des amides secondaires *N*-alkylés mixtes.

À la première étape, un composé amine ou amide substitué (carboxamide ou sulfonamide), possédant au moins un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote (lequel peut être sulfoné), est inséré dans un réacteur, et une amine tertiaire est ensuite ajoutée. Le mélange obtenu peut éventuellement être dilué dans un solvant non-réactif approprié (par exemple, DMF, dioxane, dichloroéthane et autres). Le mélange obtenu peut aussi être réagi sans addition de solvant. L'amine tertiaire peut être choisie parmi les produits disponibles commercialement, par exemple, triméthylamine, triéthylamine, tripropylamine, tributylamine, pyrrolidines et morpholines substituées par un *N*-alkyle, *N*-méthylimidazole, pyridine, picoline, lutidine, quinoline, *N,N*-diméthylaniline, diisopropyléthylamine, quinuclidine, et autres. Ensuite, l'agent de sulfonation est ajouté lentement au mélange réactionnel tout en surveillant la température puisque la réaction peut être exothermique dans certains cas. Par exemple, l'agent de sulfonation est choisi parmi le SO_3 (sulfur trioxide itself) et ses oligomères et polymères; H_2SO_4 (acide sulfurique); $H_2S_2O_7$ (acide disulfurique) et autres acides polysulfuriques et leurs sels; $ClSO_3H$ (acide chlorosulfonique) et ses sels; FSO_3H (acide fluorosulfonique) et ses sels; complexe SO_3-ammoniac (acide sulfamique); les complexes de trioxyde de soufre avec des amines organiques telles que triméthylamine, triéthylamine, tripropylamine, tributylamine, diisopropyléthylamine, pyrrolidines et morpholines substituées par un *N*-alkyle, picoline, lutidine, quinoline, *N,N*-diméthylaniline, et autres amines; les complexes de trioxyde de soufre avec d'autres composés organiques tels que dioxane, thioxane, diméthylformamide; et les acylsulfates générés par l'introduction de SO_3 dans des acides carboxyliques secs (c'est-à-dire en l'absence d'eau), par exemple, l'introduction de SO_3 dans de l'acide acétique anhydre permet d'obtenir le sulfate d'acétyle ($CH_3C(O)OSO_3H$). Suivant l'addition de tous les réactifs, le mélange est agité à une température située entre la température ambiante et 300°C, de préférence entre 50°C et 250°C. Lorsque la réaction est complétée, le produit est, dans la plupart des cas, obtenu sous forme de solide prêt pour utilisation ultérieure ou sous forme cristalline, séparé par filtration, et éventuellement purifié par recristallisation.

Selon un exemple, à la première étape du procédé, l'amine ou amide substitué est mélangé à l'état solide avec un complexe solide de trioxyde de soufre et d'une amine tertiaire, de préférence le trioxyde de soufre est un complexe pyridine-trioxyde de soufre, triméthylamine-trioxyde de soufre ou triéthylamine-trioxyde de soufre, lesquels sont disponibles commercialement. Le rapport molaire entre l'amide et le complexe de

trioxyde de soufre dans le mélange est de préférence autour de 1:1, c'est à dire 1 pour chaque groupement sulfonyle à être introduit dans la molécule. Le mélange ainsi obtenu est agité et chauffé sous atmosphère inerte à une température située dans l'intervalle de 50°C et 300°C, de préférence dans l'intervalle de 100°C à 250°C, afin de faire fondre le mélange réactionnel et permettre à la réaction de procéder. Le temps de réaction est court, celle-ci se terminant généralement en moins de 10 h, ou moins de 4 h, ou même moins de 1h. Après refroidissement, le sel d'ammonium tertiaire de l'amidosulfonate substitué se cristallise à partir de la masse fondue. Le composé peut aussi être recristallisé avec un solvant organique, mais peut être utilisé tel quel dans les étapes subséquentes.

L'amidosulfonate d'ammonium tertiaire peut être en outre converti en un groupement chlorure de sulfamoyle par réaction avec un agent de chloration choisi parmi les chlorures d'acides inorganiques et organiques, par exemple, PCl_5, $POCl_3$, $SOCl_2$, $ClSO_3H$, $COCl_2$, ClCOCOCl, chlorures de soufre, chlorure cyanurique, chlorure d'acétyle, chlorure de trifluoroacétyle, chlorure de méthanesulfonyle, chlorure de trifluorométhanesulfonyle, chlorure de benzoyle, (trichlorométhyl)benzène, chlorure de benzènesulfonyle, chlorure de toluènesulfonyle et autres composés connus de la personne versée dans l'art. Dans certains cas, il peut être avantageux d'ajouter de petites quantités de diméthylformamide ou d'autres carboxamides *N,N*-disubstitués comme catalyseur. La sélection de l'agent de chloration agent dépend des composés utilisés durant le procédé et doivent être ajustés à chaque dérivé spécifique d'acide sulfamique mais, dans la plupart des cas, le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) peut être utilisé comme réactif. Le rapport molaire entre l'amidosulfonate d'ammonium tertiaire et l'agent de chloration est ajusté de sorte que, pour chaque mole de groupement amidosulfonate, au moins 1 mole de chlorure actif est utilisé, mais un excès est souvent utilisé afin d'accélérer la réaction et assurer sa complétion.

Afin d'effectuer la conversion, l'agent de chloration et l'amidosulfonate d'ammonium tertiaire appropriés sont mélangés purs ou dilués dans un solvent non-réactif approprié, par exemple, le dichloroéthane, et le mélange est chauffé à une température située dans l'intervalle de 30°C à 300°C, de préférence dans l'intervalle de 40°C à 200°C, et plus particulièrement à la température de reflux du mélange. Le temps de réaction est généralement court, celle-ci se complétant typiquement en moins de 24 h, moins de 12

h, ou même moins de 4 h. Suite à la complétion, le chlorure de sulfamoyle produit peut être extrait du mélange réactionnel à l'aide d'un solvant organique de basse polarité.

Par exemple, la deuxième étape du procédé peut être accomplie par le traitement du mélange réactionnel des étapes précédentes, sans autre purification, avec un agent de chloration, de préférence PCl_5, $POCl_3$, $SOCl_2$, $ClSO_3H$, $COCl_2$, ClCOCOCl, plus particulièrement $SOCl_2$, $COCl_2$, ClCOCOCl, lesquels forment des sous-produits gazeux et permettent ainsi une isolation plus simple du produit désiré. Le mélange réactionnel de la première étape peut aussi être pulvérisé afin d'augmenter la vitesse de réaction. La vitesse peut aussi être accélérée par l'addition d'environ 5 mol % de DMF ou autre carboxamide *N,N*-disubstitué comme catalyseur. Le mélange est agité et chauffé sous atmosphère inerte à une température entre 50°C et 300°C, de préférence à une température entre 100°C et 250°C afin de faire fondre le mélange réactionnel et permettre à la réaction de s'effectuer. Le temps de réaction est généralement court et la réaction est typiquement complétée en moins de 24 h, moins de 12 h, ou même moins de 4 h. Durant le procédé, un mélange complexe d'hydrochlorure d'amine tertiaire, de sous-produits de l'agent de chloration, et de chlorure d'acide sulfamique substitué (composé chlorure de sulfamoyle), est obtenu. Pour purifier le chlorure d'acide sulfamique substitué, le mélange est extrait avec un solvant qui dissout le produit désiré et ne dissout pas les sels d'amines tertiaires. Après l'extraction, le chlorure d'acide sulfamique substitué peut être distillé ou cristallisé afin d'obtenir le produit sous forme de composé pur ou essentiellement pur. Si cette étape est une étape intermédiaire dans la préparation de composés fluorures de sulfamoyle, l'extrait pourrait aussi être utilisé dans une étape de fluoration sans autre forme de purification.

La transformation d'amidosulfonates d'ammonium tertiaire en fluorures de sulfamoyles peut être accomplie, entre autres, de deux manières possibles, soit par fluoration directe du sel d'ammonium tertiaire ou par fluoration du groupement chlorure de sulfamoyle obtenu à l'étape décrite aux paragraphes précédents.

La fluoration directe d'amidosulfonates d'ammonium tertiaire est effectuée par la réaction du matériel de départ avec un agent fort de fluoration, lequel peut être choisi parmi les fluorures d'acides inorganiques et organiques réactifs, incluant PF_5, POF_3, SOF_2, FSO_3H, COF_2, FCOCOF, hexafluorophosphates organiques et inorganiques, hexafluorosilicates, tétrafluoroborates, tétrafluorure de soufre et des dérivés organiques

(comme le trifluorure de diéthylaminosulfure (DAST) et le trifluorure de morpholinosulfure), fluorure cyanurique, fluorure d'acétyle, fluorure de trifluoroacétyle, fluorure de méthanesulfonyle, fluorure de trifluorométhanesulfonyle, fluorure de benzoyle, (trifluorométhyl)benzène, fluorure de benzènesulfonyle, fluorure de toluènesulfonyle et autres composés similaires connus du domaine. La sélection de l'agent de fluoration dépend des composés utilisés dans le procédé et doit être ajustée à chaque dérivé spécifique d'acide sulfamique. Le rapport molaire entre l'amidosulfonate d'ammonium tertiaire et l'agent de fluoration est fixé afin que, pour chaque mole de groupement amidosulfonate, au moins 1 mole de fluorure actif est utilisée, mais un excédent peut aussi être utilisé afin d'accélérer la réaction et/ou d'assurer sa complétion.

Pour effectuer cette conversion, l'agent de fluoration approprié et l'amidosulfonate d'ammonium tertiaire sont mélangés purs ou dilués avec un solvant non réactif approprié, par exemple, le dichloroéthane. Le mélange est ensuite chauffé à une température située dans l'intervalle de 30°C à 300°C, de préférence dans l'intervalle de 40°C à 200°C, et plus particulièrement à la température de reflux du mélange. Le temps de réaction est court, celle-ci étant généralement complète en moins de 24 h, moins de 12 h, ou même moins de 4 h. Après réaction, le fluorure de sulfamoyle peut être extrait du mélange réactionnel avec un solvant organique peu polaire.

Par exemple, dans le cas d'une fluoration directe, le mélange réactionnel de la première étape (par exemple, sans autre purification) peut être mélangé avec un agent de fluoration, tel que le tétrafluorure de soufre ou un de ses dérivés organiques (comme DAST (trifluorure de diéthylaminosulfure) ou trifluorure de morpholinosulfure), fluorure cyanurique, fluorure d'acétyle, fluorure de trifluoroacétyle, fluorure de méthanesulfonyle, fluorure de trifluorométhanesulfonyle, fluorure de benzoyle, (trifluorométhyl)benzène, fluorure de benzènesulfonyle, et fluorure de toluènesulfonyle, qui sont liquides et forment des sous-produits moins toxiques, permettant une isolation plus facile du produit désiré. Le mélange réactionnel de l'étape précédente peut aussi être pulvérisé avant son utilisation dans la présente étape afin d'augmenter la vitesse de réaction. Le mélange est agité sous atmosphère inerte à une température située dans l'intervalle de 50°C à 300°C, de préférence dans l'intervalle de 100°C à 250°C, afin de faire fondre le mélange et permettre ainsi à la réaction de procéder. Le temps de réaction est court puisque celle-ci est généralement complète en moins de 24 h, moins de 12 h, ou même moins de 4 h. Durant ce procédé, un mélange complexe d'hydrofluorure d'amine

tertiaire, de sous-produits de l'agent de fluoration agent et du fluorure d'acide sulfamique substitué désiré (composé fluorure de sulfamoyle), est obtenu. Pour purifier le fluorure d'acide sulfamique substitué, le mélange peut être extrait avec un solvant dans lequel le produit désiré est soluble et qui ne dissout pas ou peu la plupart des impuretés. Après l'extraction, le fluorure d'acide sulfamique substitué peut aussi être distillé ou cristallisé afin d'obtenir le produit sous forme pure ou essentiellement pure.

D'un autre côté, la fluoration indirecte est accomplie en réagissant un composé chlorure de sulfamoyle avec un agent de fluoration réactif, lequel peut être choisi parmi les fluorures inorganiques et organiques réactifs, par exemple, PF_5, POF_3, SOF_2, FSO_3H, COF_2, FCOCOF, hexafluorophosphates organiques et inorganiques, hexafluorosilicates, tétrafluoroborates, tétrafluorure de soufre et des dérivés organiques (comme DAST ou trifluorure de morpholinosulfure), fluorure cyanurique, fluorure d'acétyle, fluorure de trifluoroacétyle, fluorure de méthanesulfonyle, fluorure de trifluorométhanesulfonyle, fluorure de benzoyle, fluorure de benzènesulfonyle, fluorure de toluènesulfonyle, fluorure d'hydrogène et sels de fluorure (par exemple, sel fluorure ou bifluorure d'hydrogène et d'ammonium, sodium, potassium, ou césium), et un sel complexe d'amine et d'acide fluorhydrique (tel le polyhydrofluorure de pyridinium ou de triéthylammonium), et autres composés connus de la personne versée dans l'art. La sélection d'un agent de fluoration dépend des composés utilisés dans le procédé et est adaptée à chaque dérivé spécifique d'acide sulfamique à produire. Le rapport molaire entre le groupement chlorure de sulfamoyle et l'agent de fluoration utilisé est fixé de sorte que, pour chaque groupement chlorure de sulfamoyle, au moins 1 mole de fluorure actif est utilisé, mais de préférence un excédent est utilisé afin d'accélérer la réaction et/ou d'assurer sa complétion.

La conversion peut être effectuée par le mélange de l'agent de fluoration et du composé chlorure de sulfamoyle appropriés purs ou dilués dans un solvant non réactif approprié, par exemple, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le toluène ou leurs combinaisons, et par le chauffage du mélange à une température située dans l'intervalle de 30°C à 300°C, de préférence dans l'intervalle de 40°C à 200°C, et plus particulièrement à la température de reflux du mélange. Dans certains cas, la réaction est très exothermique, donc celle-ci devrait être surveillée attentivement et l'agent de fluoration devrait être ajouté lentement au chlorure ou vice-versa. Le temps de réaction est généralement court et celle-ci est typiquement terminée en moins de 24 h, moins de 12 h, ou moins de 4 h.

Après complétion, le fluorure de sulfamoyle produit peut être extrait du mélange réactionnel en utilisant un solvant de basse polarité.

Par exemple, un composé chlorure de sulfamoyle, extrait lors de l'étape de chloration, peut être mélangé, sans autre forme de purification, avec un agent de fluoration, par exemple, avec du fluorure d'hydrogène ou un sel de fluorure (par exemple, sel de fluorure ou bifluorure d'hydrogène et d'ammonium, sodium, potassium, ou césium), et un sel complexe d'amine et d'acide fluorhydrique (tel que les polyhydrofluorures de pyridinium ou de triéthylammonium), qui sont plus faciles à obtenir et possèdent des avantages économiques vis-à-vis d'autres agents de fluoration. Le mélange est ensuite agité sous atmosphère inerte à une température située dans l'intervalle de 30°C à 300°C, de préférence entre 30°C et 150°C, afin de faire fondre le mélange réactionnel et permettre à la réaction de procéder. Le temps de réaction est généralement court et la réaction se termine typiquement en moins de 24 h, moins de 12 h, ou moins de 4 h. Durant le procédé, un mélange complexe de sous-produits, formés de l'agent de fluoration, et du composé fluorure d'acide sulfamique substitué désiré est obtenu. Afin de purifier le fluorure d'acide sulfamique substitué, le mélange peut être extrait à l'aide d'un solvant dans lequel le produit désiré est soluble et qui ne dissout pas ou peu la plupart des impuretés. Après l'extraction, le fluorure d'acide sulfamique substitué peut être purifié davantage par distillation ou cristallisation pour obtenir le produit sous forme pure ou essentiellement pure.

Si les sels d'acides sulfamiques divalents (tels les azanidosulfonates substitués), ayant une charge négative sur l'atome d'azote et sur l'atome d'oxygène du sulfonate, sont envisagés, des amines ou amides primaires devraient être utilisés comme produit de départ à l'étape de sulfonation. L'étape de sulfonation fournit alors le sulfamate *N*-monosubstitué de l'amine tertiaire. Ces composés peuvent être facilement transformés en sels métalliques par traitement avec une base métallique appropriée. Des exemples de bases métalliques pouvant être considérées pour accomplir cette conversion sont des bases relativement fortes, incluant les hydroxydes, alkoxydes, et amides substitués de métal alcalin ou alcalino-terreux, les organométalliques et les réactifs de Grignard.

Pour effectuer cette conversion, la base métallique appropriée (au moins 2 équivalents, par exemple environ 2,2 équivalents, de celle-ci par rapport à l'amidosulfonate) et l'amidosulfonate d'ammonium tertiaire sont mélangés et dilués dans un solvant non

réactif approprié, par exemple de l'eau et/ou un alcool aliphatique inférieur (tels les alcools ayant de 1 à 4 atomes de carbone), et le mélange est chauffé à une température située dans l'intervalle de 30°C à 300°C, ou dans l'intervalle de 40°C à 200°C, ou à la température de reflux du mélange. Le temps de réaction est assez court, celle-ci étant généralement complète en moins de 24 h, moins de 12 h, ou moins de 4 h. Après complétion et refroidissement du mélange réactionnel, le produit (c'est-à-dire un azanidosulfonate) peut se cristalliser directement de la solution, ou le mélange peut être concentré et le résidu solide être recristallisé dans un solvant approprié.

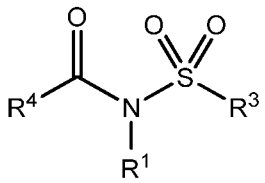
Par exemple, le mélange réactionnel (de la première étape, sans purification) est ajouté à une solution d'au moins 2 équivalents d'une base alcaline ou alcalino-terreuse, telle que LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, ou les alkoxydes de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, ou Ba. Le solvant utilisé pour cette réaction est choisi parmi l'eau et les alcools inférieurs comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le propanol, et le butanol, ou une de leurs combinaisons. Il est préférable d'utiliser une quantité de solvant minimale pour la dissolution des réactifs. Le mélange est ensuite agité sous atmosphère inerte à une température située dans l'intervalle de 50°C à 300°C, ou dans l'intervalle de 100°C à 250°C. La réaction se déroule généralement rapidement et peut être complète en moins de 24 h, moins de 12 h, ou même moins de 4 h. Au cours du procédé, on obtient un mélange complexe d'amine tertiaire libre, de sous-produits d'agent de sulfonation et de l'azanidosulfonate substitué de métal souhaité. Dans certains cas, le produit de réaction se cristallise hors du mélange lors du refroidissement. Dans d'autres cas, le mélange est concentré pour éliminer les composés volatils et le produit est extrait avec un solvant et/ou recristallisé pour donner le produit sous forme pure ou essentiellement pure. Ces sels peuvent être utilisés dans la préparation d'acides sulfamiques substitués libres en faisant réagir les sels métalliques avec un acide fort ou en mettant en contact la solution de sel et une résine échangeuse d'ions acide. Ces acides sulfamiques substitués libres peuvent aussi être utilisés comme matériaux de départ pour la préparation d'autres sels qui ne pourraient pas être obtenus directement par neutralisation avec les bases correspondantes.

Dans certains cas, les sels souhaités d'acides sulfamiques substitués peuvent être préparés par métathèse cationique, c'est-à-dire un échange cationique dans une réaction ionique entraînée par la formation et la précipitation d'un composé insoluble.

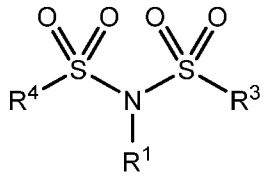
Par exemple, le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium pourrait être préparé à partir de perchlorate de lithium et de bis(fluorosulfonyl)imide de potassium dans de l'acétonitrile. Lors du mélange d'une solution des deux réactifs, le perchlorate de potassium insoluble précipite tandis que le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium reste en solution.

Les dérivés d'acide sulfamique décrits ici peuvent, dans certains modes de réalisation, être utilisés comme électrolytes ou dans des compositions d'électrolyte de cellules électrochimiques comme des batteries, des appareils électrochromiques et des condensateurs. De telles cellules électrochimiques comprennent une anode, une cathode, et un électrolyte. Par exemple, les dérivés d'acide sulfamique sont à l'état liquide à la température d'opération de l'appareil électrique auquel ils sont destinés. Ils peuvent être eux-mêmes liquides ou peuvent être solubilisés dans un solvant approprié pour utilisation dans des électrolytes. Il peut être possible de préparer de tels électrolytes à partir de dérivés d'acide sulfamique seulement ou à partir de leur mélange avec d'autres composés.

Dans un mode de réalisation, des composés pour la préparation d'électrolytes peuvent être représentés par la Formule II ou III:



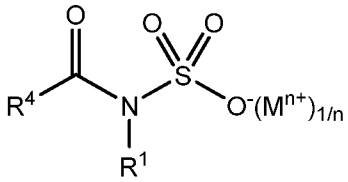
Formule II



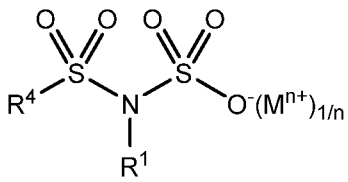
Formule III

dans lesquelles R^1, R^3, et R^4 sont tels que précédemment définis. Par exemple, R^1 est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, et Al; R^3 est choisi parmi F et Cl; et R^4 est choisi parmi fluor, chlore, les groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle ou C_5-C_{10}hétéroaryle éventuellement halogénés, par exemple, C_1-C_{24}alkyle perfluoré linéaire ou ramifié, un C_6-C_{10}aryle perfluoré, ou un C_5-C_{10}hétéroaryl perfluoré.

Dans un autre mode de réalisation, les composés pour la préparation d'électrolytes peuvent être représentés par la Formule IIa ou IIIa:



Formule IIa



Formule IIIa

dans lesquelles R^1, R^4, M et n sont tels que précédemment définis, par exemple, R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ et M à chaque instance est choisi parmi Li, Na, K, Cs, Rb , Be, Mg, Ca, Sr, Ba, et Al, et n est un nombre entier de 1 à 3.

Dans un mode de réalisation, les électrolytes sont préparés à partir de ces dérivés d'acide sulfamique par dissolution dans un solvant d'électrolyte approprié ou un polymère solvatant pour la préparation d'électrolyte polymère. Pour utilisation dans des batteries au lithium et lithium-ion, des sels de lithium des dérivés d'acide sulfamique peuvent être dissouts à la concentration appropriée, par exemple entre 0.05 et 3 mol/litre. Pour d'autres types de batteries, d'autres sels de dérivés d'acide sulfamique doivent être dissous, par exemple, des sels de sodium pour des piles au sodium, des sels de magnésium pour des piles au magnésium, etc.

Des exemples non limitatifs de solvants d'électrolyte incluent le carbonate de diméthyle, carbonate de diéthyle, carbonate d'éthyle et de méthyle, carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, γ-butyrolactone, glyme, diglyme, triglyme, tétraglyme, sulfolane, tétraéthylsulfamide, et leurs combinaisons. Différents additifs peuvent aussi être ajoutés à la composition d'électrolyte pour l'amélioration de ses propriétés.

Des exemples non limitatifs de polymères comprennent le poly(oxyde d'éthylène) et ses copolymères et copolymères blocs, poly(oxyde de propylène) et ses copolymères et copolymères blocs, poly(diméthylsiloxane) et ses copolymères et copolymères blocs, poly(carbonate d'alkylène) et ses copolymères et copolymères blocs, poly(alkylènesulfone) et ses copolymères et copolymères blocs, poly(alkylènesulfamide) et ses copolymères et copolymères blocs, polyuréthanes et ses copolymères et copolymères blocs, poly(vinylalcool) et ses copolymères et copolymères blocs, ainsi que leurs combinaisons. De plus, des polymères solvatants ramifiés ou réticulés peuvent également être inclus.

Divers additifs peuvent également être inclus dans la composition d'électrolyte polymère afin d'améliorer ses propriétés. Par exemple, , des carbonates (insaturés), comme le carbonate de vinylène, le carbonate de fluoroéthylène et le carbonate de fluorovinylène, et les dérivés d'éthane (c'est-à-dire les composés vinyliques) peuvent être ajoutés afin d'améliorer la stabilité à haute et/ou basse tension, par exemple à une concentration d'environ 0,1 à environ 15 pourcents en poids, par rapport au poids total de l'électrolyte.

Dans un autre mode de réalisation, les dérivés d'acide sulfamique peuvent aussi être utilisés comme agents alkylants, par exemple, les composés de Formules II et III ci-dessus, dans lesquelles:

R^1 est choisi parmi les groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, aryle et hétéroaryle éventuellement perhalogéné;

R^3 est F ou Cl; et

R^4 est choisi parmi un atome de fluor ou de chlore, et les groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle, C_5-C_{10}hétéroaryle, C_1-C_{24}alkyle linéaire perfluoré, C_6-C_{10}aryle perfluoré, et C_5-C_{10}hétéroaryle perfluoré.

Ces composés peuvent réagir avec des bases organiques telles les amines, phosphines, et sulfures pour former respectivement des composés N-, P-, et S-alkylés. Dans certains cas, lorsque les amines tertiaires et les phosphines tertiaires sont utilisés dans la réaction, des liquides ioniques peuvent être obtenus directement avec des anions hydrophobes, ceux-ci n'étant normalement accessibles que par des alkylations élaborées avec des haloalcanes suivis de métathèse anionique dans un solvant en utilisant un sel de métal alcalin avec un anion hydrophobe.

EXEMPLES

Les exemples non limitatifs suivants sont à titre illustrative seulement et ne doivent pas être interprétés comme limitant davantage la portée de la présente technologie telle qu'elle est envisagée.

Exemple 1: Préparation d'imidodisulfonate d'ammonium

Cette procédure illustre la capacité de sulfonation rapide d'un complexe ammoniac-trioxyde de soufre (acide sulfamique).

De l'acide sulfamique (9,7094 g, 0,1 mol) sous forme de poudre fine a été mélangé à du sulfamate d'ammonium (11,412 g, 0,1 mol) en poudre dans un ballon à fond rond de 100 mL équipé d'un condenseur et d'un barreau magnétique et amené sous argon sec. Le mélange a été chauffé et agité dans un bain d'huile à 150 °C. Le mélange a fondu et s'est resolidifié sous forme de masse crystalline en quelques minutes. Le mélange a ensuite été refroidi et l'analyse par IR a donné un spectre identique à celui d'un échantillon authentique.

IR [KBr]/cm^{-1}: Très large 3228(vs), 3145(sh), 1403(vs), 1263(vs), 1225(vs), 1086(m), 1027(s), 867 (s), 598(s), 535(m), 460(w).

Exemple 2: Préparation d'imidodisulfonate de potassium

L'étape b) suivante illustre une sulfonation rapide accomplie avec le complexe triméthylamine-trioxyde de soufre, alors que l'étape c) illustre la réaction de sulfamate de trialkyalmmonium avec une base métallique pour préparer un sulfamate métallique.

a) Sulfamate de triméthylammonium

De l'acide sulfamique (19,418 g, 0,2 mol) a été dissout dans 30 mL d'une solution aqueuse à 45 % de triméthylamine et le mélange a été laissé au repos afin de s'évaporer lentement. Le composé titre s'est cristallisé sous forme de cristaux incolores, lesquels ont été filtrés et séchés dans un four à 90 °C, l'analyse IR a démontré l'absence d'eau de cristallisation et confirmé la structure, les pics caractéristiques pour les ions sulfamate et triméthylammonium étant observés.

IR [KBr]/cm^{-1}: 3318(s), 3269(m), 2955(m), 2700(s), 2475(s), 1546(w), 1476(m), 1427(w), 1222(vs), 1128(m), 1059(s), 985(s), 809(s), 588(s), 562(s).

b) Imidodisulfonate de triméthylammonium

Le sulfamate de triméthylammonium (3,12 g, 20 mmol) et le complexe triméthylamine-trioxyde de soufre (2,78 g, 20 mmol) ont été mélangés dans un tube avec un pistolet à air chaud jusqu'à ce qu'une masse fondue transparente ait été obtenue (5 min, environ 200 °C). Après refroidissement, la masse s'est resolidifiée sous forme de solide vitreux. Les pics caractéristiques de l'anion imidodisulfonate et du cation triméthylammonium étaient présents dans le spectre IR du solide.

IR [KBr]/cm^{-1}: 3231(m), 2956(m), 2703(s), 2475(m), 1477(m), 1427(w), 1384(m), 1259(vs), 1219(vs), 1087(m), 1032(s), 985(s), 879(m), 600(m), 535(w).

c) Imidodisulfonate de potassium

Le solide vitreux obtenu en b) a été dissout dans 15 mL d'eau contenant de l'hydroxyde de potassium (3,4 g, 60 mmol) et le mélange obtenu a été chauffé à reflux pendant 10 min. Aucun précipité ne s'est formé à cette étape, ce qui indiquait qu'aucun ou que très peu de K_2SO_4 (insoluble dans ces conditions) n'avait été formé, cette observation étant indicatrice d'une réaction quantitative à l'étape b). Le mélange réactionnel a alors été refroidi dans un bain glace/eau et neutralisé à pH=7 afin d'obtenir un précipité sous forme d'aiguilles incolores. Le spectre IR du produit était identique à celui d'un échantillon authentique d'imidodisulfonate de potassium.

IR [KBr]/cm^{-1}: 3228(s), 1384(m), 1265(vs), 1242(vs), 1228(vs), 1088(m), 1029(s), 985(s), 875(m), 600(s), 537(s).

Exemple 3: Préparation de N-trifluorométhanesulfonylsulfamate de pyridinium

Cette procédure illustre la sulfonation rapide et à haut rendement du trifluorométhanesulfonylamide (triflamide) par le complexe pyridine-trioxyde de soufre.

Le triflamide (1,49 g, 10 mmol) et le complexe pyridine-trioxyde de soufre (1,75 g, 11 mmol) ont été pesés dans un ballon à fond rond de 25 mL équipé d'un condenseur et amené sous argon sec. Le mélange a été chauffé à l'aide d'un pistolet à air chaud jusqu'à l'obtention d'un produit fondu transparent et jaunâtre (environ 180°C). Le ballon a été brassé (tourné) à la main pour assurer le bon mélange. Après 5 min, le mélange a été refroidi et un solide vitreux a d'abord été obtenu, lequel s'est cristallisé en environ 1 h. L'analyse RMN du ^{19}F de l'échantillon a montré que le triflamide a été transformé en composé titre dans un rendement quasi-quantitatif.

^1H RMN (300 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 8.10 (t, *J*=7.11 Hz, 2 H), 8.55 - 8.67 (m, 1 H), 8.94 (d, *J*=5.31 Hz, 2 H), 13.71 (br. s., 2 H);
^{13}C RMN (75 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 120.17 (q, *J*=324.00 Hz), 127.34 (s), 142.32 (s), 146.40 (s); et
^{19}F RMN (282 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: -78.14 (s).

Exemple 4: Préparation de N-trifluorométhanesulfonylsulfamate de triméthylammonium

Cette procédure illustre la sulfonation rapide et à haut rendement du triflamide par le complexe triméthylamine-trioxyde de soufre.

Le triflamide (1,49 g, 10 mmol) et le complexe triméthylamine-trioxyde de soufre (1,39 g, 10 mmol) ont été pesés dans un ballon à fond rond de 25 mL équipé d'un condenseur et amené sous argon sec. Le mélange a été chauffé à l'aide d'un pistolet à air chaud jusqu'à l'obtention d'un produit fondu transparent et jaunâtre (environ 180°C). Le ballon a été brassé (tourné) à la main pour assurer le bon mélange. Après 5 min, le mélange a été refroidi et le produit s'est immédiatement cristallisé. L'analyse RMN de l'échantillon a démontré que la très grande majorité du triflamide a été transformé en composé titre, c'est-à-dire avec un rendement de 97%, tel qu'observé par RMN du ^{19}F.

^{1}H RMN (300 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 2.78 (s, 9 H), 9.37 (br. s, 2 H);
^{13}C RMN (75 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 44.27 (s), 120.19, (q, J=324.00 Hz);
^{19}F RMN (282 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: -78.14 (s).

Exemple 5: Préparation de N-(fluorosulfonyl)trifluorométhanesulfonylamide (FTFSI)

Cette procédure illustre la transformation rapide et à haut rendement d'un sel d'acide sulfamique substitué en composé fluorure de sulfamoyle substitué.

À un mélange réactionnel refroidi, fraichement préparé selon l'Exemple 3, a été ajouté du $SOCl_2$ (5 mL) et le mélange a été agité et chauffé à reflux pendant 1 h pour former l'intermédiaire chlorosulfamoyltriflamide. L'excédent de chlorure de thionyle a ensuite été évaporé. Du dichlorométhane (5 mL) et du fluorure de potassium (3 g) ont été ajoutés et le mélange obtenu a été chauffé à reflux durant 30 min. Le mélange réactionnel a ensuite été refroidi, soigneusement dissout dans de l'eau froide et basifié avec de l'hydroxyde de potassium. Du chlorure de tétrabutylammonium (1 g) a été ajouté et le mélange a été extrait avec du dichlorométhane (3 × 10 mL). Les phases organiques ont ensuite été combinées et concentrées. L'analyse RMN a démontré que l'extrait contenait du *N*-(fluorosulfonyl)trifluorométhanesulfonimide de tétrabutylammonium.

^{1}H RMN (300 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 0.92 (t, J=7.24 Hz, 3 H), 1.31 (sxt, J=7.38 Hz, 2 H), 1.46 - 1.71 (m, 2 H), 3.02 - 3.29 (m, 2 H); et

^{19}F RMN (282 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: -78.03 (d, *J*=3.88 Hz, 3 F), 57.37 (q, *J*=3.90 Hz, 1 F)).

Exemple 6: Préparation de N-fluorosulfonyl-nonafluorobutanesulfonylamide

L'étape b) de ce procédé illustre la transformation rapide et à haut rendement d'un sulfamide substitué en composé fluorure de sulfamoyle substitué.

a) Nonafluorobutanesulfonylamide

De l'ammoniac liquide (120 mL) a été condensé dans un ballon de 500 mL à fond rond de type Schlenk équipé d'un barreau magnétique. À -50°C, du fluorure de nonafluorobutanesulfonyle (84 g, 284 mmol) a été ajouté goutte à goutte et sous agitation, à l'ammoniac partiellement gelé sur une période d'une heure. On a ensuite laissé le mélange se réchauffer à la température ambiante, celui-ci étant ensuite agité pour la nuit. Le contenu du ballon a été lavé avec de l'eau froide dans un bécher, acidifié avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH < 1 et extrait avec de l'acétate d'éthyle (4 × 50 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec Na_2SO_4 et concentrées pour l'obtention de 80g (95%) d'une huile incolore laquelle s'est solidifiée au repos en un solide cireux blanc.

^{1}H RMN (303 MHz, acétone-d_6) δ/ppm: 8.15 (br. s, 1 H);
^{13}C RMN /^{19}F découplé (76 MHz, acétone-d_6) δ/ppm: 109.71 (s), 111.59 (s), 114.71 (s), 118.34 (s); et
^{19}F RMN (285 MHz, acétone-d_6) δ/ppm: -125.31 – -124.84 (m, 2 F), -120.66 – -119.92 (m, 2 F), -113.03 – -112.74 (m, 2 F), -80.13 (tt, *J*=10.04, 2.45 Hz, 3 F).

b) N-fluorosulfonyl-nonafluorobutanesulfonylamide

Le nonafluorobutanesulfonylamide (3,19 g, 10,7 mmol) de l'étape (a) et le complexe pyridine-trioxyde de soufre (1,95 g, 12,3 mmol) ont été pesés dans un ballon à fond rond de 25 mL équipé d'un condenseur et amené sous argon sec. Le mélange a été chauffé à l'aide d'un pistolet à air chaud jusqu'à l'obtention d'un produit fondu transparent et jaunâtre (environ 180°C). Le ballon a été brassé (tourné) à la main pour assurer le bon mélange. Après 15 min, le mélange a été refroidi et un solide vitreux s'est formé. À ce mélange refroidi, du $SOCl_2$ (5 mL) a été ajouté et le mélange a été agité à reflux pendant 1 h pour former le chlorosulfamoylamide intermédiaire. L'excédent de chlorure de

thionyle a été évaporé, du CH_2Cl_2 (5 mL) et du fluorure de potassium (3 g) ont été ajoutés et le mélange a été chauffé à reflux durant 30 min. Le mélange a ensuite été refroidi, soigneusement dissout dans de l'eau froide et basifié (avec KOH). Du chlorure de tétrabutylammonium (1 g) a été ajouté et le mélange a été extrait avec du CH_2Cl_2 (3 × 10 mL). Les phases organiques ont été combinées et concentrées. L'analyse RMN du ^{19}F présentait un triplet de triplets caractéristique à +58 ppm, lequel pourrait être attribué au groupement fluorosulfamoyle lié au nonafluorobutanesulfonylamide (couplé avec deux groupes CF_2), ce qui confirmerait la présence de *N*-fluorosulfonyl-nonafluorobutanesulfonylamide.

^{19}F RMN (285 MHz, acétone-d_6) δ/ppm: -124.96 – -124.82 (m, 2 F), -120.06 – -119.91 (m, 2 F), -111.50 – -111.32 (m, 2 F), -80.23 – -80.18 (m, 3 F), 58.05 (tt, *J*=5.10, 1.30 Hz, 1 F).

Exemple 7: Préparation de N-fluorosulfonyltridécafluorohexanesulfonylamide

a) Tridécafluorohexanesulfonylamide

De l'ammoniac liquide (30 mL) a été condensé dans un ballon de 100 mL à fond rond de type Schlenk équipé d'un barreau magnétique. À -50°C, du fluorure de tridécafluorohexanesulfonyle (25 g, 62 mmol) est ajouté à la goutte sous agitation à l'ammoniac partiellement gelé sur une période d'une heure. On a laissé le mélange se réchauffer à la température ambiante, celui-ci étant ensuite agité toute la nuit. Le contenu du ballon a été lavé avec de l'eau froide dans un bécher, acidifié avec HCl jusqu'à pH < 1 et extrait avec de l'acétate d'éthyle (4 × 50 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec Na_2SO_4 et concentrées pour obtenir 18g (73%) d'un solide cireux.

^1H RMN (303 MHz, acétone-d_6) δ/ppm: 8.15 (br. s, 1 H);
^{19}F RMN (285 MHz, acétone-d_6) δ/ppm: -126.97 – -126.62 (m, 2 F), -123.34 (br. m., 2 F), -122.43 (br. m., 2 F), -121.09 – -120.66 (m, 2 F), -114.51 – -114.24 (m, 2 F), -81.81 – -81.67 (m, 3 F).

b) N-Tridécafluorohexanesulfonylsulfamate de pyridinium

Le tridécafluorohexanesulfonylamide (1 g, 2,5 mmol) de l'étape (a) et le complexe pyridine-trioxyde de soufre (0,62 g, 3,9 mmol) ont été pesés dans un ballon à fond rond

de 25 mL équipé d'un condenseur et amené sous argon sec. Le mélange a été chauffé à l'aide d'un pistolet à air chaud jusqu'à l'obtention d'un produit fondu transparent et jaunâtre (environ 180°C). Le ballon a été brassé (tourné) à la main pour assurer le bon mélange. Après 15 min, le mélange a été refroidi et un solide vitreux s'est formé. L'analyse par RMN a confirmé que toute la pyridine était sous forme d'ion pyridinium et que la sulfonation s'était effectuée sur le groupement amide, tel qu'indiqué par le déplacement des deux groupements CF_2 les plus près du groupe sulfonyle.

^{1}H RMN (303 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.95 - 8.17 (m, 2 H), 8.59 (s, 1 H), 8.93 (d, *J*=4.89 Hz, 2 H) 11.52 - 12.99 (br.s, 2 H);
^{19}F RMN (285 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: -125.80 (br. s., 2 F), -122.55 (br. s., 2 F), -121.68 (br. s., 2 F), -120.46 – -119.94 (m, 2 F), -111.53 (br.t, *J*=14.50 Hz, 2 F), -80.58 – -80.01 (m, 3 F).

c) N-fluorosulfonyltridécafluorohexanesulfonimide de tétrabutylammonium

Du $SOCl_2$ (5 mL) a été ajouté au mélange refroidi de l'étape (b), et celui-ci a été agité à reflux durant 6 h pour former l'intermédiaire chlorosulfamoylamide. L'excédent de chlorure de thionyle a été évaporé, du CH_2Cl_2 (5 mL) et du KHF_2 (3 g) ont été ajoutés et le mélange a été chauffé à reflux pendant 30 min. Le mélange réactionnel a ensuite été refroidi, soigneusement dissout dans de l'eau froide et basifié (avec $NaHCO_3$). Du chlorure de tétrabutylammonium (1 g) a été ajouté et le mélange a été extrait avec du CH_2Cl_2 (3 × 10 mL). Les phases organiques ont été combinées et concentrées. L'analyse par RMN du ^{19}F présentait un triplet de triplets caractéristique à +58 ppm, lequel a été attribué au groupement fluorosulfamoyle lié au groupement tridécafluorohexanesulfonimide (couplé avec deux groupements CF_2, aussi confirmé par expérience ^{19}F-gCOSY), ce qui a démontré la présence de *N*-fluorosulfonyltridécafluorohexanesulfonimide de tétrabutylammonium dans l'extrait.

^{1}H RMN (303 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 0.92 - 1.07 (m, 3 H), 1.45 (sxt, *J*=7.34 Hz, 2 H), 1.57 - 1.78 (m, 2 H), 3.19 - 3.39 (m, 2 H);
^{19}F RMN (285 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: -126.59 – -125.92 (m, 2 F), -122.85 (br. s., 2 F), -121.89 (br. s., 2 F), -120.38 (br. s, 2 F), -112.66 – -112.28 (m, 2 F), -80.87 (tt, *J*=9.93, 2.34 Hz, 3 F), 57.81 (tt, *J*=5.35, 1.30 Hz, 1 F).

Exemple 8: Préparation de N-tosyl-azanidesulfonate de dipotassium

Le tosylamide (3,42 g, 20 mmol) et le complexe pyridine-trioxyde de soufre (3,66 g, 23 mmol) ont été pesés dans un ballon à fond rond de 25mL équipé d'un condenseur et amené sous argon sec. Le mélange a été chauffé à l'aide d'un pistolet à air chaud jusqu'à l'obtention d'un produit fondu transparent et jaunâtre (environ 200°C). Le ballon a été brassé (tourné) à la main pour assurer le bon mélange. Après 10 min, on a laissé refroidir le mélange et un solide cristallin s'est formé. Une quantité de 2 g de ce solide a été dissoute dans de l'eau froide (40 mL) et du KOH a été ajouté pour amener le pH à 10. De l'acide acétique a ensuite été ajouté pour fixer le pH à 7,4. Cette solution a été versée dans de l'isopropanol (150 mL) et mise au réfrigérateur pour la nuit. Un précipité formé a été filtré, lavé avec de l'isopropanol froid et recristallisé avec un mélange eau/isopropanol pour obtenir 1,62 g de *N*-tosylazanidesulfonate de dipotassium.

^{1}H RMN (303 MHz, D_2O) δ/ppm: 2.41 (s, 3 H), 7.37 (d, *J*=8.51 Hz, 2 H), 7.76 (d, *J*=8.08 Hz, 2 H);
^{13}C RMN (76 MHz, D_2O) δ/ppm: 22.15 (s), 127.90 (s), 130.68 (s), 142.28 (s), 143.77 (s).

Exemple 9: Préparation de N-éthyl-bis(fluorosulfonyl)imide

Du *N*-éthylsulfamate de pyridinium (2,04 g, 10 mmol) et le complexe pyridine-trioxyde de soufre (1,75 g, 11mmol) ont été pesés dans un ballon à fond rond de 25 mL équipé d'un condenseur et amené sous argon sec. Le mélange a été chauffé à l'aide d'un pistolet à air chaud jusqu'à formation d'un produit fondu transparent et jaunâtre (environ 180°C). Le ballon a été brassé (tourné) à la main pour assurer le bon mélange. Après 5 min, le mélange a été refroidi pour obtenir un premier solide vitreux qui s'est cristallisé en 1 h. À ce mélange refroidi, du $POCl_3$ (5 mL) a été ajouté et le mélange a été agité et chauffé à reflux durant 6 h pour former l'intermédiaire chlorosulfamoylamide. L'excédent de chlorure de phosphoryle a été évaporé, du CH_2Cl_2 (5 mL) et du KHF_2 (3 g) ont été ajoutés et le mélange a été chauffé à reflux durant 30 min. Le mélange réactionnel a ensuite été refroidi, soigneusement dissout dans l'eau froide et extrait avec du CH_2Cl_2 (2 × 10 mL). Les phases organiques ont été combinées et concentrées. L'analyse par spectroscopie RMN a révélé la présence de *N*-éthyl-(bisfluorosulfonyl)imide dans l'extrait, puisque les couplages caractéristiques entre le fluor et les protons du groupe éthyle ont été observés.

^{1}H RMN (303 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 1.48 (tt, *J*=7.20, 0.60 Hz, 3 H), 4.10 (qt, *J*=7.09, 1.70 Hz, 2 H);
^{13}C RMN (76 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 14.21 (br. s), 51.56 (br. s);
^{19}F RMN (285 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 59.08 - 59.12 (m).

Exemple 10: Préparation de N-(fluorosulfonyl)trifluorométhanesulfonimide de potassium (KFTFSI)

Du triflamide (14,9 g, 100 mmol) et le complexe pyridine-trioxyde de soufre (19,2 g, 120 mmol) ont été pesés dans un ballon à fond rond de 100 mL équipé d'un condenseur et d'un barreau magnétique, et amené sous argon sec. Le mélange a été agité et chauffé dans un bain d'huile (180°C) jusqu'à l'obtention d'une masse fondue transparente et jaunâtre (20-25 min). Le mélange a ensuite été refroidi à 70°C, du chlorure de thionyle (10 mL, 140 mmol) a été ajouté par le condenseur et l'émission de gaz a été surveillée en utilisant un bulleur. Après l'arrêt d'émission de gaz (environ 3,5 h), le mélange a été refroidi à température ambiante, dissout dans un mélange de toluène et de CH_2Cl_2, ajouté à du fluorure de potassium (35 g) séché à la flamme et chauffé à reflux durant 1 h. Le mélange a ensuite été refroidi, le solvant a été évaporé sous vide et le résidu a été extrait avec de l'acétate de butyle et du THF. Les extraits combinés ont été concentrés sous vide et le produit a été précipité avec l'addition de dichlorométhane pour obtenir 17,3 g (près de 80%) de KFTFSI.

IR [KBr]/cm^{-1}: 1375(m), 1356(vs), 1323(s), 1206(vs), 1183(s), 1160(vs), 1080(s), 850(m), 778(m), 744(w), 635(s), 605(m), 575(m), 532 (w).
^{13}C RMN (126 MHz, acétone-d_6) δ/ppm: 125.34 (dq, *J*=321.40, 2.30 Hz,);
^{19}F RMN (285 MHz, acétone-d_6) δ/ppm: -77.53 (d, *J*=3.90 Hz, 3 F), 57.53 (q, *J*=4.20 Hz, 1 F).

Exemple 11: Préparation de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium par échange d'anion

Les sels KFSI (10,96 g, 50 mmol) et $LiClO_4$ (5,32 g) secs ont été pesés dans un ballon à fond rond de 250 mL dans une boite à gants. Sous argon et avec agitation vigoureuse, 100 mL d'acétonitrile sec ont été ajoutés à l'aide d'une canule. Les sels se sont immédiatement dissouts, un précipité blanc s'est formé quelques temps plus tard, et le mélange s'est réchauffé de façon spontanée jusqu'à environ 40°C. Le mélange a ensuite été agité toute la nuit, et un précipité de $KClO_4$ a été filtré. Le filtrat a été

concentré sous pression réduite et le produit huileux résultant a été séché sous vide élevé à 60°C pour obtenir 11,80 g (rendement quasi-quantitatif) de LiFSI sous forme de solide blanc. Le spectre RMN du ^{19}F était pratiquement identique à celui obtenu avec le KFSI.

Exemple 12: Préparation de N-(fluorosulfonyl)trifluorométhansulfonimide de lithium par échange d'anion

Les sels KFTFSI (13,462 g, 50 mmol) et $LiClO_4$ (5,32 g) secs ont été pesés dans un ballon à fond rond de 250 mL dans une boite à gants. Sous argon et avec agitation vigoureuse, 100 mL d'acétonitrile sec ont été ajoutés à l'aide d'une canule. Les sels se sont immédiatement dissouts, un précipité blanc s'est formé quelques temps plus tard, et le mélange s'est spontanément réchauffé à environ 35°C. Le mélange a ensuite été agité toute la nuit, et un précipité de $KClO_4$ a été retiré par filtration. Le solvant a été évaporé sous vide et l'huile résultante a été séchée sous vide élevé à 80°C pour l'obtention de 11,80 g (rendement quasi quantitatif) de LiFTFSI sous forme de solide blanc. Les spectres RMN ^{13}C et ^{19}F étaient pratiquement identiques à ceux obtenus pour le KFTFSI.

Exemple 13: Utilisation du bis(fluorosulfonyl)imide de lithium comme électrolyte dans des batteries Li-ion

Préparation de cellule:

Du bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI), préparé comme à l'Exemple 11, a été dissout dans un mélange 3:7 (vol:vol) de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC) afin d'arriver à un électrolyte ayant une concentration de sel de 1M.

Afin d'effectuer un test électrochimique avec une cathode d'insertion active, une électrode de $LiFePO_4$ (LFP) a été préparée en utilisant un mélange de $LiFePO_4$, de noir de carbone et de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) dans un rapport 84:3:3:10 (% en poids) dans du N-méthylpyrrolidone (NMP). Ce mélange a ensuite été épandu sur un collecteur de courant en aluminium. Le matériau d'électrode a été séché à 120°C dans un four à vide pendant 12h avant utilisation.

Pour effectuer un test électrochimique avec une anode d'insertion active, une électrode de graphite (OMAC, Osaka, Japon) a été préparée par le mélange du graphite, de noir

de carbone et de PVDF dans un rapport de 92:2:6 (% en poids) dans le NMP, qui a ensuite été épandu sur un collecteur de courant en cuivre. Le matériau d'électrode a été séché à 120°C dans un four à vide pendant 12h avant utilisation.

Après séchage, les électrodes ont été coupées (par poinçon) à une taille s'adaptant à l'assemblage de type pile bouton. L'électrolyte ci-dessus mentionné a été utilisé dans ces piles de type bouton en utilisant l'électrode de graphite ou de LFP, un séparateur de polypropylène et du lithium métallique comme électrode de polarité opposée.

Tests sur les cellules:

Les cellules comprenant du graphite ont été cyclées entre 2.5 et 0.01 V vs Li métal et les cellules comprenant le LFP entre 2.0 et 4.0 V vs Li métal. La formation des piles bouton a été effectuée à un taux C/24 (voir les Figures 1(a) et (b)).

Pour le LFP, une capacité de 155 mAh/g au 1er cycle et une efficacité coulombique de 97,3% ont été obtenues et, au 2^{e} cycle, une capacité de 158 mAh/g et une efficacité coulombique de plus 99% ont été obtenues. Ces bons résultats confirment que le sel préparé par la présente méthode se qualifie pour utilisation dans des cellules électrochimiques contenant du LFP.

Pour le graphite, une capacité de 355 mAh/g au 1er cycle et une efficacité coulombique de 91,6% ont été atteintes, indiquant la formation d'une couche SEI (interface solide-électrolyte) et, au 2^{e} cycle, une capacité de 362 mAh/g et une efficacité coulombique de 99% ont été obtenues. Ces très bons résultats confirment que le sel produit par la présente méthode se qualifie également pour utilisation avec le graphite dans des cellules électrochimiques.

Ces mêmes cellules ont été testées pour leur taux de capacité en mesurant les variations de capacité en décharge en fonction du taux de décharge (résultats montrés aux Figures 2(a) et (b)). Pour le LFP, une baisse de capacité attendue a été observée à hauts taux. À l'opposé, avec le graphite, une rétention de capacité à plus de 300 mAh/g a été observée même à un taux de 10C, démontrant que la couche SEI formée sur le graphite avec l'électrolyte de LiFSI est de très bonne qualité.

Les cellules ont aussi été soumises à des tests de stabilité en utilisant un taux de charge C/4 et un taux de décharge 1C (résultats présentés aux Figures 3(a) et (b)). Les cellules

comprenant du LFP ont présenté une excellente rétention de capacité avec 146 mAh/g au 195^{e} cycle. Avec le graphite, une légère réduction attendue de capacité a été observée, par contre, la capacité étant toujours de 322 mAh/g après 200 cycles.

Les résultats ci-dessus confirment que le LiFSi produit par la présente méthode est adéquat pour usage comme sel d'électrolyte dans les batteries au lithium ou lithium-ion.

Exemple 14: Utilisation du N-(fluorosulfonyl)trifluorométhanesulfonimide de lithium comme électrolyte dans des batteries Li-ion

Du N-(fluorosulfonyl)trifluorométhansulfonimide de lithium (LiFTFSI) préparé comme à l'Exemple 12 a été dissout dans un mélange 3:7 (vol:vol) de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC) pour l'obtention d'un électrolyte de concentration 1M.

Afin d'effectuer des tests électrochimiques avec une anode à insertion active, une électrode de graphite (OMAC, Osaka, Japan) a été préparée comme à l'Exemple 13. L'électrolyte a été utilisé dans des piles de type bouton avec l'électrode de graphite, un séparateur en polypropylène et du lithium métallique comme électrode de polarité opposée. La cellule a été cyclée entre 2,5 et 0,01 V vs Li métal. La formation de la pile bouton a d'abord été effectuée à un taux C/24 (résultats présentés à la Figure 4).

Une capacité de 363 mAh/g pour le 1er cycle et une efficacité coulombique de 90% ont été atteintes, indiquant la formation d'une couche SEI, et, au 2^{e} cycle, une capacité de 363 mAh/g avec une efficacité coulombique de 98.7% ont été obtenues. Ces très bons résultats confirment que le sel préparé selon la présente méthode se qualifie pour l'utilisation avec du graphite dans des cellules électrochimiques.

Les cellules ont aussi été soumises à des tests de stabilité avec un taux en charge de C/4 et un taux en décharge de 1C (résultats pour le graphite présentés à la Figure 5). Tel qu'attendue, la cellule contenant du graphite a démonré une légère baisse de capacité, mais la capacité attegnait toujours 310 mAh/g au 60^{e} cycle.

Exemple 15: Comparaison des taux de capacité pour $LiPF_6$, LiFSI et LiFTFSI utilisés avec une électrode de graphite

Des solutions 1 M de $LiPF_6$, LiFSI et LiFTFSI ont été préparées par dissolution des sels dans un mélange 3:7 (vol/vol) de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC). La solution de $LiPF_6$ contenait aussi 2 % en poids de carbonate de vinylène.

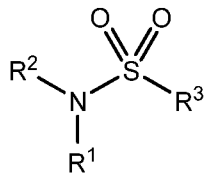
Les cellules de type pile bouton ont été préparées en utilisant des électrodes de lithium métallique et de graphite telles que décrites à l'Exemple 13, un séparateur de polypropylène, et les solutions ci-dessus comme électrolytes. Les cellules ont été cyclées entre 2.5 et 0.01 V vs Li métal. Toutes les cellules ont été soumises à deux cycles de formation à C/24 puis les taux de capacité ont été examinés en mesurant la capacité en décharge en fonction du taux de décharge (voir la Figure 6).

Les sels LiFSI et LiFTFSI ont démontré des caractéristiques de capacité de puissance quasi-identiques, qui étaient d'environ 50 mAh/g supérieures à celle pour $LiPF_6$ sur toute la gamme de puissances. Ceci indique que la couche SEI formée sur le graphite avec les électrolytes LiFSI et LiFTFSI est que qualité supérieure à celle formée lorsque le $LiPF_6$ est utilisé. Les deux sels préparés selon la présente méthode sont donc très appropriés pour usage dans des électrolytes de batteries lithium ou lithium-ion, par exemple, utilisant une anode de graphite.

De nombreuses modifications pourraient être apportées à l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits ci-dessus sans s'écarter du cadre de la présente invention. Les références, les brevets ou les documents de littérature scientifique mentionnés dans la présente demande sont incorporés ici par référence dans leur intégralité et à toutes fins.

REVENDICATIONS

1. Un procédé de préparation d'un dérivé d'acide sulfamique de Formule I:



Formule I

dans laquelle,

R^1 est choisi parmi un atome d'hydrogène et des groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle et C_5-C_{10}hétéroaryle, lesdits groupements étant éventuellement halogénés, ou R^1 et l'atome d'azote adjacent forment ensemble un sel dans lequel l'atome d'azote est chargé négativement (anion) et R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ ou X^+;

R^2 est choisi parmi un atome d'hydrogène et les groupements cyano, sulfonyle, chlorosulfonyle, fluorosulfonyle, chlorocarbonyle, fluorocarbonyle, C_1-C_{24}alkanoyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, C_6-C_{10}aryloyle éventuellement halogéné, C_5-C_{10}hétéroaryloyle éventuellement halogéné, C_1-C_{24}alkanesulfonyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, C_6-C_{10}arylsulfonyle éventuellement halogéné, et C_5-C_{10}hétéroarylsulfonyle éventuellement halogéné;

R^3 est choisi parmi OH, F, Cl, $O^-(M^{n+})_{1/n}$, O^-X^+, et C_1-C_{24}alkoxy linéaire ou ramifié éventuellement halogéné;

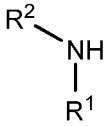
$(M^{n+})_{1/n}$ est un cation d'un métal, dans lequel M est un métal et n est un nombre entier choisi dans l'intervalle de 1 à 4, par exemple, M est Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Sn, V, Cr, ou Mn, par exemple, M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Sc, et Ti, par exemple est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou l'aluminium, ou M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba, et n est 1 ou 2; et

X^+ représente un cation organique, par exemple, choisi parmi ammonium, alkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium, tétraalkylammonium, 1,3-

dialkylimidazolium, N-alkylpyrrolidinium, N-alkylpipéridinium, trialkyloxonium, trialkylsulfonium, tétraalkylphosphonium, et ainsi de suite;

le procédé comprenant les étapes de:

i) mise en contact d'un composé de formule :



avec une source de trioxyde de soufre et une amine tertiaire et chauffage à une température située entre environ 50°C et environ 300°C; et

ii) conversion éventuelle du produit obtenu à l'étape (i) pour produire un composé de Formule I.

2. Le procédé de la revendication 1, dans lequel la source de trioxyde de soufre est choisie parmi SO_3 (trioxyde de soufre) et ses oligomères et polymères; H_2SO_4 (acide sulfurique); $H_2S_2O_7$ (acide disulfurique) et d'autres acides polysulfuriques et leurs sels; $ClSO_3H$ (acide chlorosulfonique) et ses sels; FSO_3H (acide fluorosulfonique) et ses sels; complexe SO_3-ammoniac (acide sulfamique); complexes de trioxyde de soufre avec des amines organiques; complexes de trioxyde de soufre avec d'autres composés organiques tels que dioxane, thioxane, diméthylformamide; et acylsulfates lesquels sont générés par l'introduction de SO_3 dans des acides carboxyliques secs, par exemple, sulfate d'acétyle ($CH_3C(O)OSO_3H$).

3. Le procédé de la revendication 1 ou 2, dans lequel la source de trioxyde de soufre et l'amine tertiaire sont ajoutés ensemble sous forme de complexe, et l'amine tertiaire est choisie parmi la triméthylamine, triéthylamine, tripropylamine, tributylamine, diisopropyléthylamine, pyrrolidines et morpholines substituées par un *N*-alkyle, pyridine, picoline, lutidine, quinoline, *N,N*-diméthylaniline, et autres amines.

4. Le procédé de la revendication 3, dans lequel le complexe est choisi parmi les complexes pyridine-trioxyde de soufre, triméthylamine-trioxyde de soufre et triéthylamine-trioxyde de soufre.

5. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape (i) comprend le chauffage à une température située entre environ 100°C et environ 250°C, ou entre environ 150°C et environ 220°C.

6. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le chauffage à l'étape (i) est effectué durant une période de moins de 10 heures, moins de 4 heures, ou moins de 1 heure.

7. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape (i) est effectuée sans addition de solvant.

8. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7, le procédé comprenant l'étape (ii) laquelle comprend la mise en contact du produit obtenu à l'étape (i) avec une base métallique.

9. Le procédé de la revendication 8, dans lequel la base métallique est choisie parmi les hydroxydes de métaux, alkoxydes de métaux, organométalliques et les réactifs de Grignard, ledit métal étant choisi parmi les métaux alcalins, métaux alcalino-terreux, et l'aluminium.

10. Le procédé de la revendication 9, dans lequel la base métallique est un hydroxyde de métal.

11. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant en outre une étape de traitement du produit de l'étape (i) ou de l'étape (ii) avec un acide fort ou la mise en contact d'une solution de celui-ci avec une résine échangeuse d'ions acide.

12. Le procédé de la revendication 11, dans lequel l'acide fort est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, et l'acide trifluorométhanesulfonique.

13. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7, le procédé comprenant l'étape (ii) laquelle comprend la mise en contact du produit obtenu à l'étape (i) avec un agent de chloration.

14. Le procédé de la revendication 13, dans lequel l'agent de chloration est choisi parmi les chlorures d'acides inorganiques et organiques, tels que PCl_5, $POCl_3$, $SOCl_2$, $ClSO_3H$, $COCl_2$, ClCOCOCl, chlorures de soufre, chlorure cyanurique, chlorure d'acétyle, chlorure de trifluoroacétyle, chlorure de méthanesulfonyle, chlorure de trifluorométhanesulfonyle, chlorure de benzoyle, (trichlorométhyl)benzène, chlorure de benzènesulfonyle, et chlorure de toluènesulfonyle.

15. Le procédé de la revendication 13, dans lequel l'agent de chloration est $SOCl_2$, $COCl_2$, ou ClCOCOCl.

16. Le procédé de l'une quelconque des revendications 13 à 15, comprenant en outre à l'étape (ii), une étape de mise en contact du produit obtenu avec un agent de fluoration, après la mise en contact avec l'agent de chloration.

17. Le procédé de la revendication 16, dans lequel l'agent de fluoration est choisi parmi le fluorure d'hydrogène, les sels de fluorure ou de bifluorure d'hydrogène (comme un fluorure ou bifluorure d'hydrogène d'ammonium, de sodium, de potassium, ou de césium), et un sel complexe d'amines et d'acide fluorhydrique (tel que les polyhydrofluorures de pyridinium ou de triéthylammonium).

18. Le procédé de la revendication 17, dans lequel l'agent de fluoration est KF ou KHF_2.

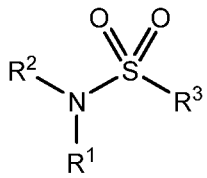
19. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le procédé comprend l'étape (ii) laquelle comprend la mise en contact du produit obtenu à l'étape (i) avec un agent de fluoration.

20. Le procédé de la revendication 16 ou 19, dans lequel l'agent de fluoration est choisi parmi les fluorures d'acides inorganiques et organiques réactifs, tels que PF_5, POF_3, SOF_2, FSO_3H, COF_2, FCOCOF, hexafluorophosphates organiques et inorganiques, hexafluorosilicates, tétrafluoroborates, tétrafluorure de soufre et ses dérivés organiques (comme le trifluorure de diéthylaminosulfure (DAST) et le trifluorure de morpholinosulfure), fluorure cyanurique, fluorure d'acétyle, fluorure de trifluoroacétyle, fluorure de méthanesulfonyle, fluorure de

trifluorométhanesulfonyle, fluorure de benzoyle, (trifluorométhyl)benzène, fluorure de benzènesulfonyle, et fluorure de toluènesulfonyle.

21. Un dérivé d'acide sulfamique préparé par un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 20.

22. Un dérivé d'acide sulfamique défini selon la Formule I:



Formule I

dans laquelle,

R^1 est choisi parmi un atome d'hydrogène et des groupements C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, C_6-C_{10}aryle et C_5-C_{10}hétéroaryle, lesdits groupements éventuellement halogénés, ou R^1 et l'atome d'azote adjacent forment ensemble un sel dans lequel l'atome d'azote est chargé négativement (anion) et R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ ou X^+;

R^2 est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupement cyano, sulfonyle, chlorosulfonyle, fluorosulfonyle, chlorocarbonyle, fluorocarbonyle, C_1-C_{24}alkanoyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, C_6-C_{10}aryloyle éventuellement halogéné, C_5-C_{10}hétéroaryloyle éventuellement halogéné, C_1-C_{24}alkanesulfonyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, C_6-C_{10}arylsulfonyle éventuellement halogéné, ou C_5-C_{10}hétéroarylsulfonyle éventuellement halogéné;

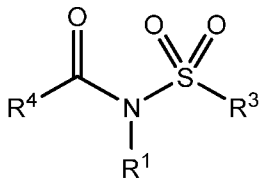
R^3 est choisi parmi OH, F, Cl, $O^-(M^{n+})_{1/n}$, O^-X^+, et C_1-C_{24}alcoxy linéaire ou ramifié éventuellement halogéné;

$(M^{n+})_{1/n}$ est un cation d'un métal, dans lequel M est un métal et n est un nombre entier de 1 à 4, par exemple, M est Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Sn, V, Cr, ou Mn, par exemple, M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Sc, et Ti, par exemple M est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou l'aluminium, ou M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba, et n est 1 ou 2; et

X^+ représente un cation organique, par exemple, choisi parmi ammonium, alkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium, tétraalkylammonium, 1,3-dialkylimidazolium, N-alkylpyrrolidinium, N-alkylpipéridinium, trialkyloxonium, trialkylsulfonium, et tétraalkylphosphonium.

23. Le dérivé d'acide sulfamique de la revendication 21 ou 22, dans lequel R^2 est choisi parmi chlorosulfonyle, fluorosulfonyle, chlorocarbonyle, fluorocarbonyle, C_1-C_{24}alkanoyle linéaire ou ramifié, C_1-C_{24}alkanoyle perfluoré linéaire ou ramifié, C_1-C_{24}alkanesulfonyle linéaire ou ramifié, C_1-C_{24}alkanesulfonyle perfluoré linéaire ou ramifié.

24. Le dérivé d'acide sulfamique de la revendication 21 ou 22, lequel est un composé de Formule II:

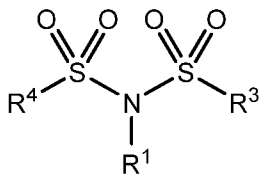


Formule II

dans laquelle R^1 et R^3 sont tels que définis à la revendication 1 ou 22; et

R^4 est choisi parmi hydrogène, cyano, fluor, chlore, et un C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, un C_6-C_{10}aryle ou un C_5-C_{10}hétéroaryle, chacun étant éventuellement halogéné.

25. Le dérivé d'acide sulfamique de la revendication 21 ou 22, dans lequel ledit dérivé d'acide sulfamique est un composé de Formule III:



Formule III

dans laquelle R^1 et R^3 sont tels que définis à la revendication 1 ou 22; et

R^4 est choisi parmi hydrogène, cyano, fluor, chlore, et un C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, un C_6-C_{10}aryle ou un C_5-C_{10}hétéroaryle, chacun étant éventuellement halogéné.

26. Le dérivé d'acide sulfamique de la revendication 24 ou 25, dans lequel R^4 est choisi parmi le fluor, le chlore, un C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, et un C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié perfluoré.

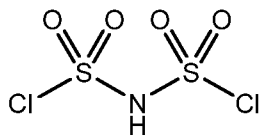
27. Le dérivé d'acide sulfamique de l'une quelconque des revendications 21 à 26, dans lequel R^1 est $(M^{n+})_{1/n}$ et M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Sn, V, Cr, et Mn, ou choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba, et n est 1 ou 2.

28. Le dérivé d'acide sulfamique de l'une quelconque des revendications 21 à 26, dans lequel R^1 est choisi parmi un C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié, un C_6-C_{10}aryle et un C_5-C_{10}hétéroaryle, chacun étant éventuellement perhalogéné.

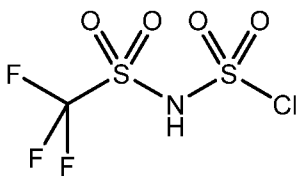
29. Le dérivé d'acide sulfamique de l'une quelconque des revendications 21 à 28, dans lequel R^3 est $O^-(M^{n+})_{1/n}$, où M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Sn, V, Cr, et Mn, ou choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, et Ba, et n est 1 ou 2, ou M est Li et n est 1.

30. Le dérivé d'acide sulfamique de l'une quelconque des revendications 21 à 28, dans lequel R^3 est F ou Cl.

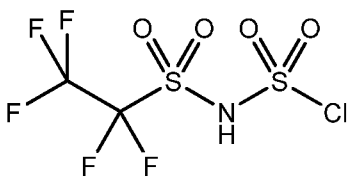
31. Le dérivé d'acide sulfamique de la revendication 21 ou 22, choisi parmi les Composés 1 à 9 suivants :



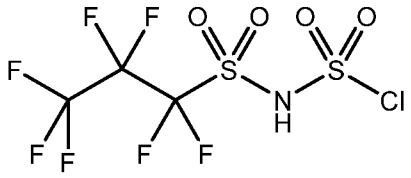
Composé 1



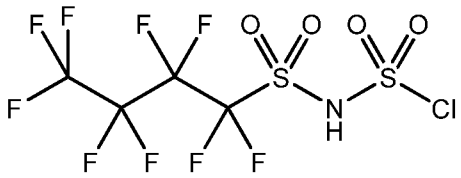
Composé 2



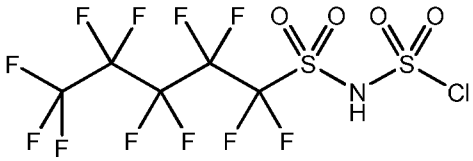
Composé 3



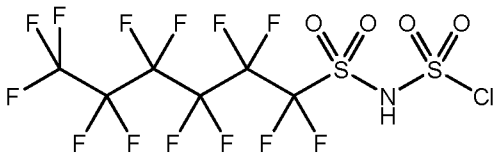
Composé 4



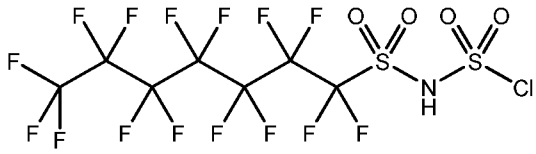
Composé 5



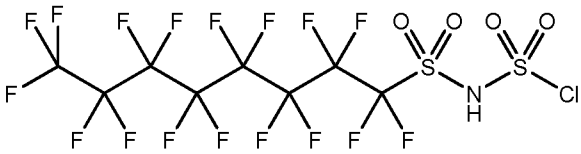
Composé 6



Composé 7

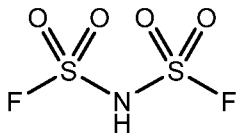


Composé 8

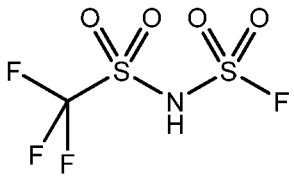


Composé 9.

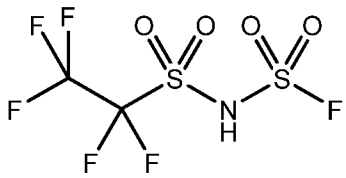
32. Le dérivé d'acide sulfamique de la revendication 21 ou 22, choisi parmi les Composés 10 à 18 suivants :



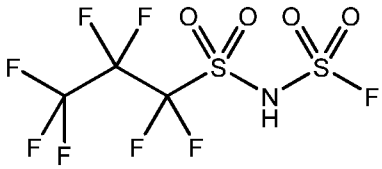
Composé 10



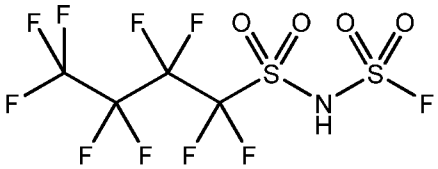
Composé 11



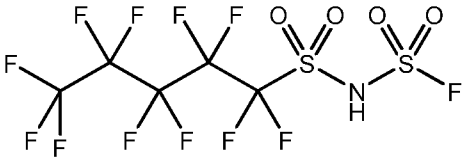
Composé 12



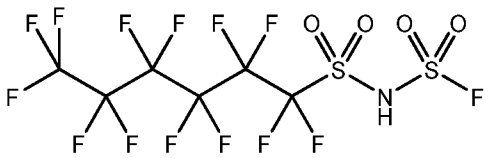
Composé 13



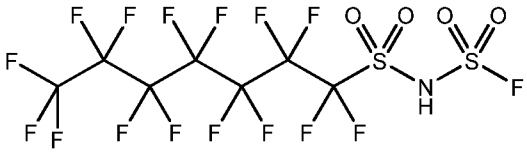
Composé 14



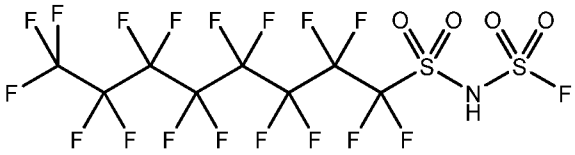
Composé 15



Composé 16

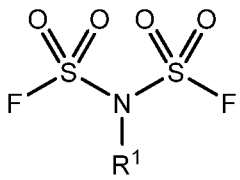


Composé 17

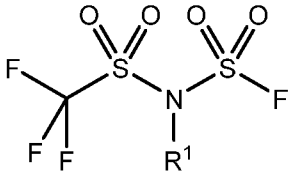


Composé 18.

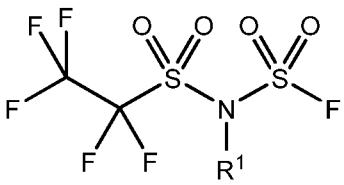
33. Le dérivé d'acide sulfamique de la revendication 21 ou 22, choisi parmi les Composés 19 à 27 suivants :



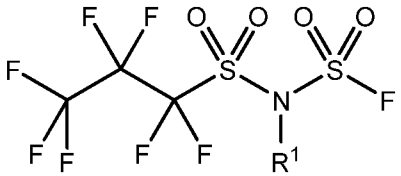
Composé 19



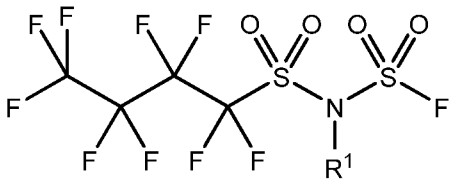
Composé 20



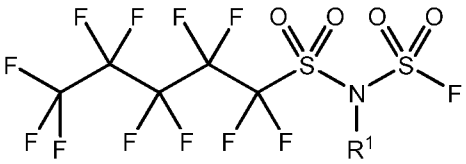
Composé 21



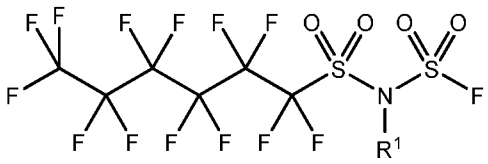
Composé 22



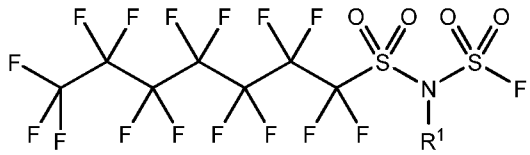
Composé 23



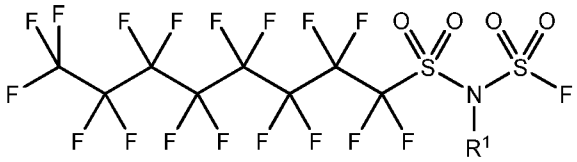
Composé 24



Composé 25



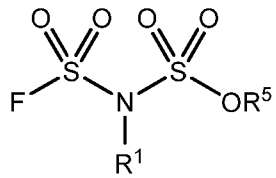
Composé 26



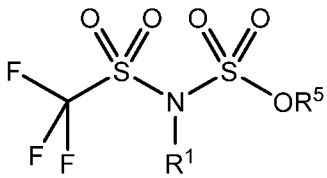
Composé 27;

dans lesquels R^1 est tel que défini à la revendication 22.

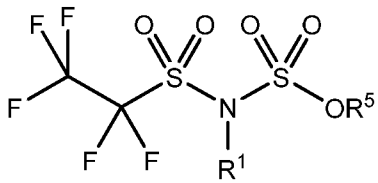
34. Le dérivé d'acide sulfamique de la revendication 21 ou 22, choisi parmi les Composés 28 à 36 suivants :



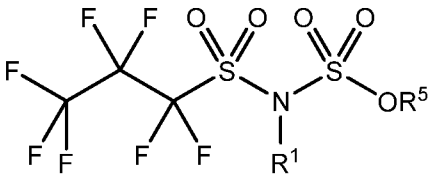
Composé 28



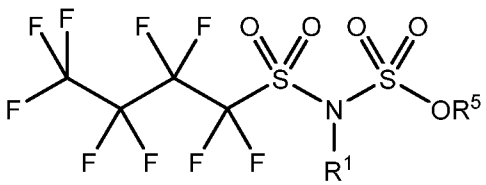
Composé 29



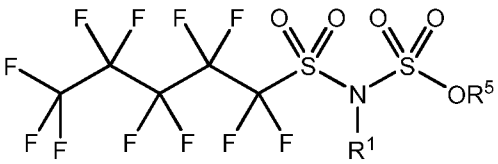
Composé 30



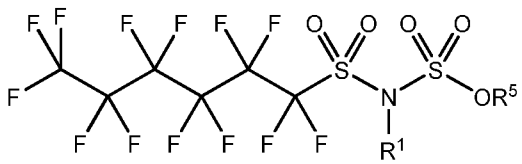
Composé 31



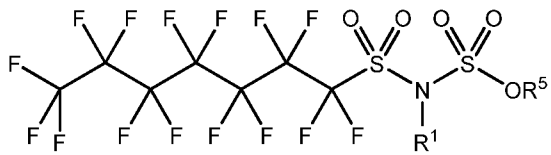
Composé 32



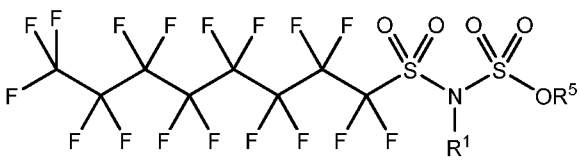
Composé 33



Composé 34



Composé 35



Composé 36;

dans lesquels R^1 est tel que défini à la revendication 22 et R^5 est un C_1-C_{24}alkyle linéaire ou ramifié éventuellement halogéné, ou OR^5 est $O^-(M^{n+})_{1/n}$ ou O^-X^+, où M, X et n sont tels qu'ici définis.

35. Un électrolyte comprenant un dérivé d'acide sulfamique préparé par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, ou tel que défini à l'une quelconque des revendications 21 à 34.

36. L'électrolyte de la revendication 35, comprenant en outre un solvant compatible.

37. L'électrolyte de la revendication 35, comprenant en outre un polymère solvatant compatible.

38. Une cellule électrochimique comprenant un électrolyte tel que défini à l'une quelconque des revendications 35 à 37, une électrode et une contre-électrode.

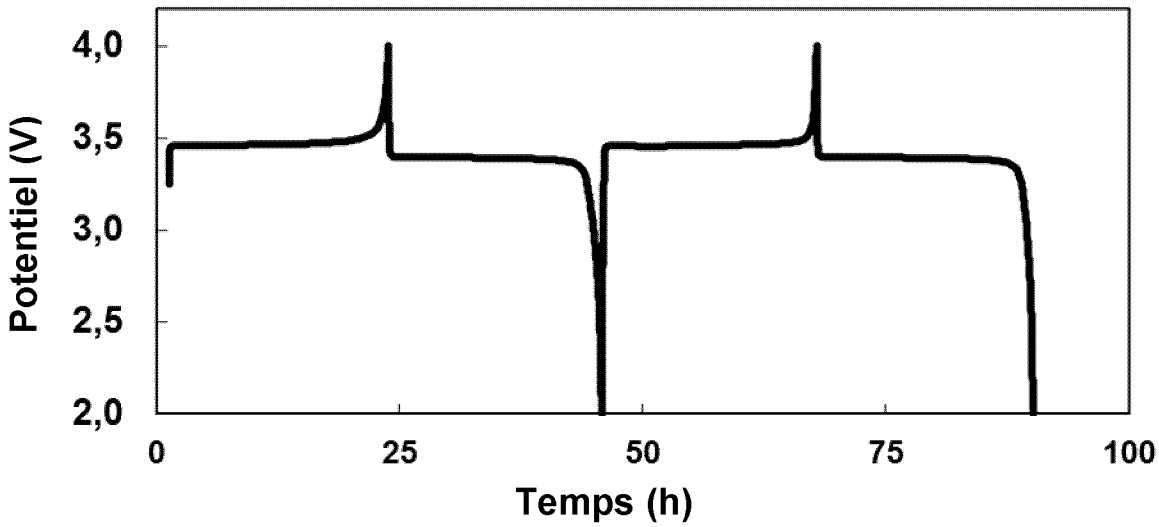
39. La cellule électrochimique de la revendication 38, laquelle étant une batterie, un dispositif électrochrome ou un condensateur.

40. La cellule électrochimique de la revendication 39, dans laquelle ladite batterie est une batterie au lithium ou lithium-ion.

41. Utilisation de la cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 38 à 40, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans des dispositifs informatiques et/ou de télécommunications.

Figure 1

(a)


4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
Potentiel (V)
0
25
50
75
100
Temps (h)

(b)

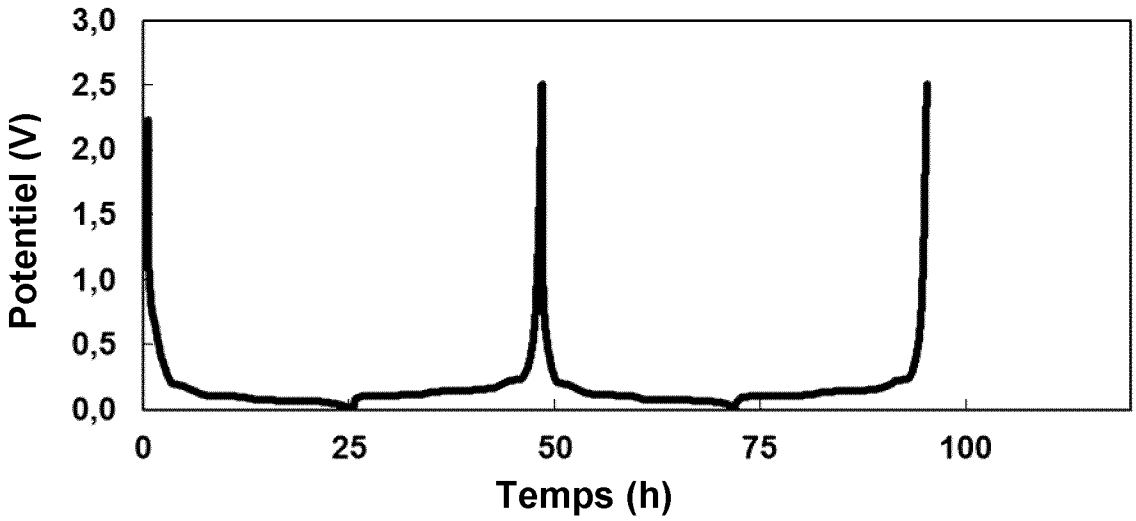
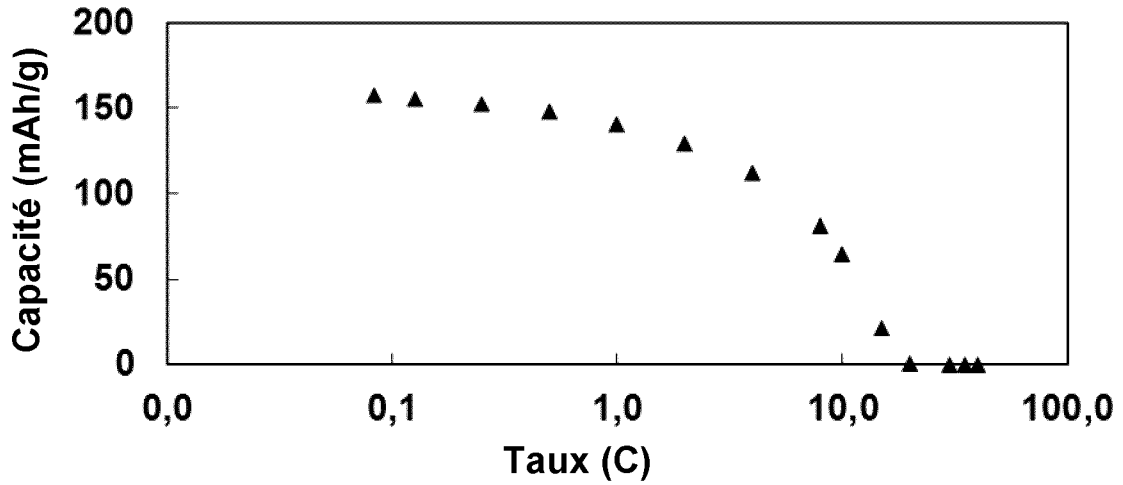

3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
Potentiel (V)
0
25
50
75
100
Temps (h)

Figure 2

(a)


Capacité (mAh/g)
200
150
100
50
0
0,0
0,1
1,0
10,0
100,0
Taux (C)

(b)

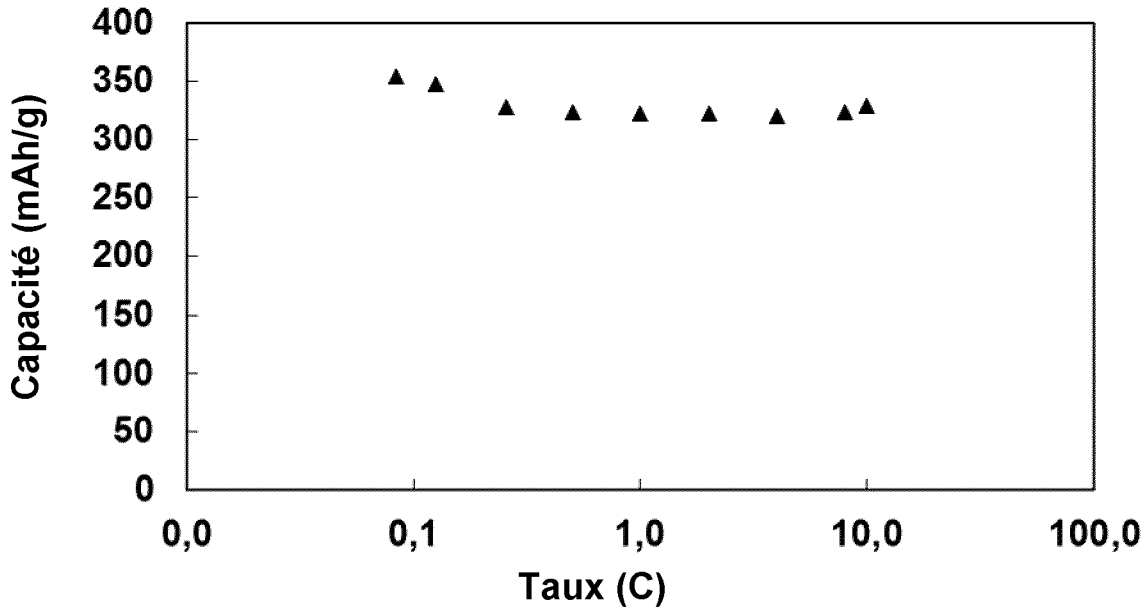
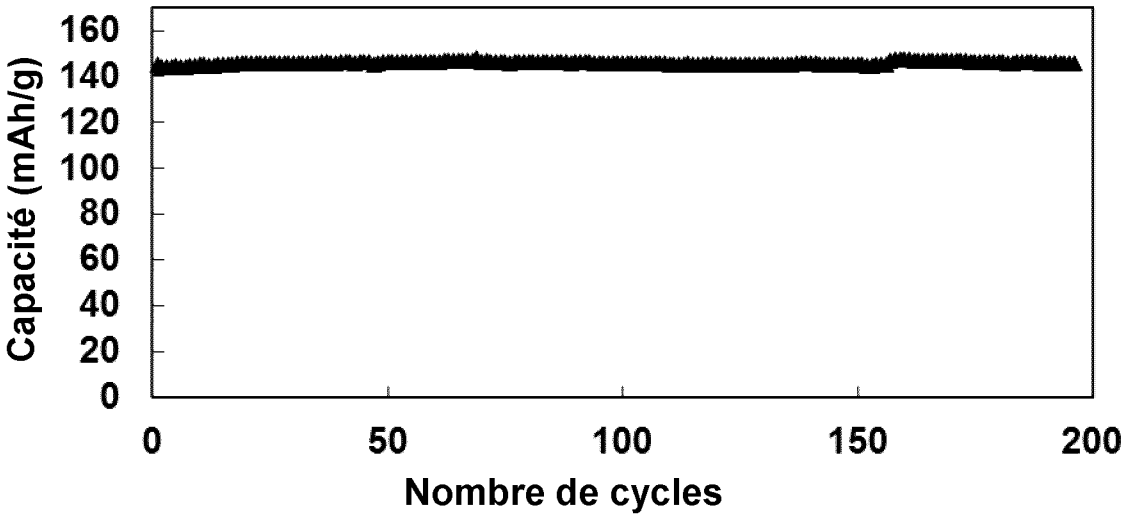

Capacité (mAh/g)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0,0
0,1
1,0
10,0
100,0
Taux (C)

Figure 3

(a)


Capacité (mAh/g)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
Nombre de cycles

(b)

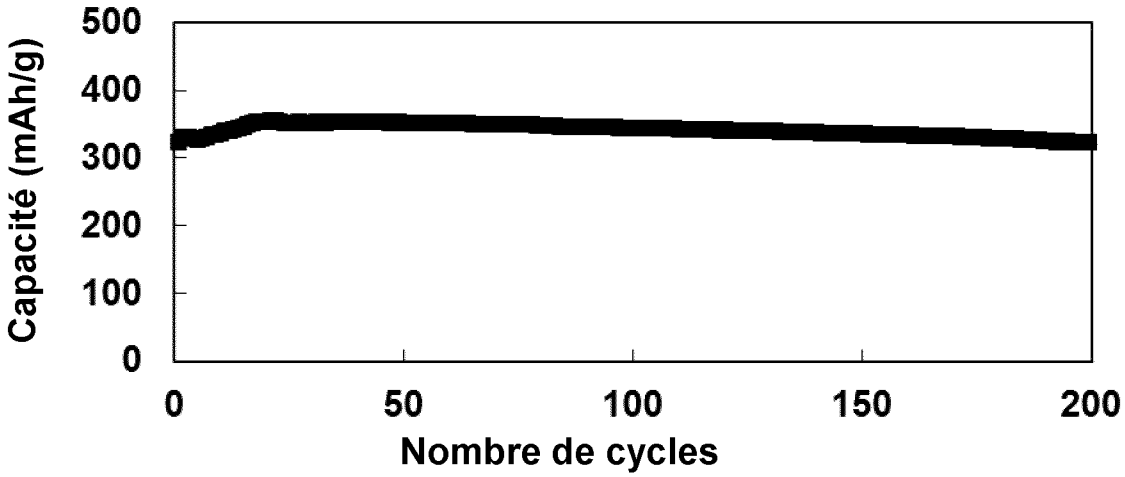

Capacité (mAh/g)
500
400
300
200
100
0
0
50
100
150
200
Nombre de cycles

Figure 4

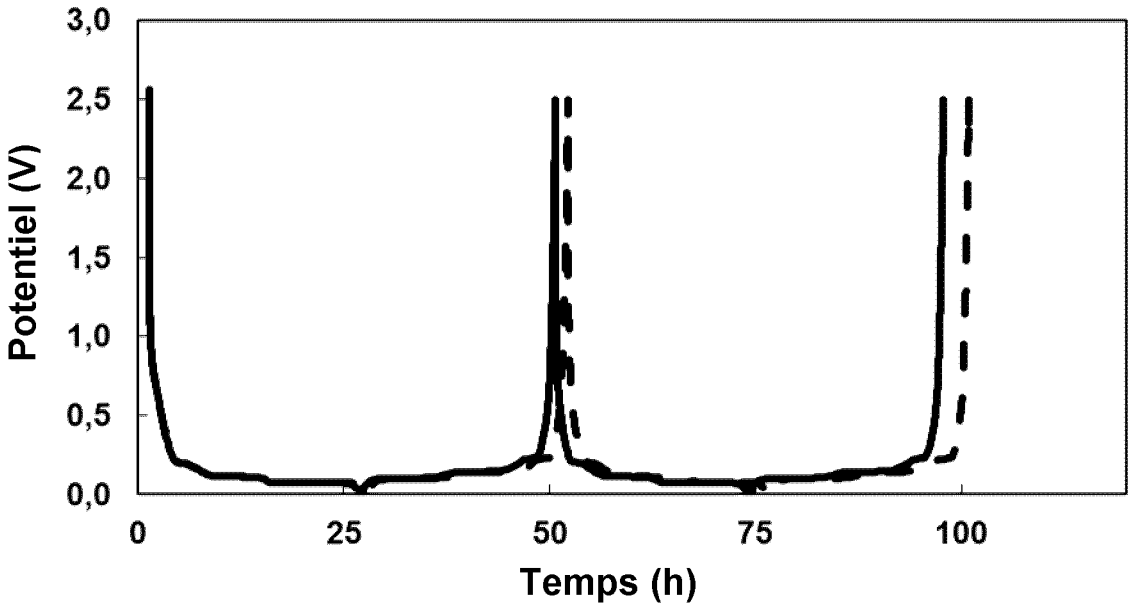


Figure 5

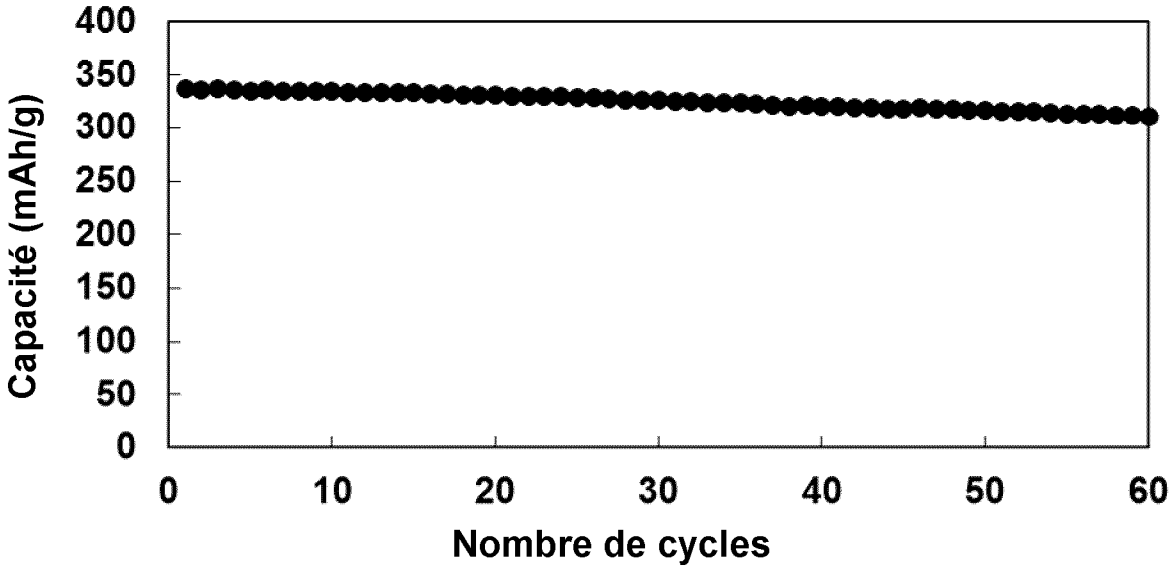
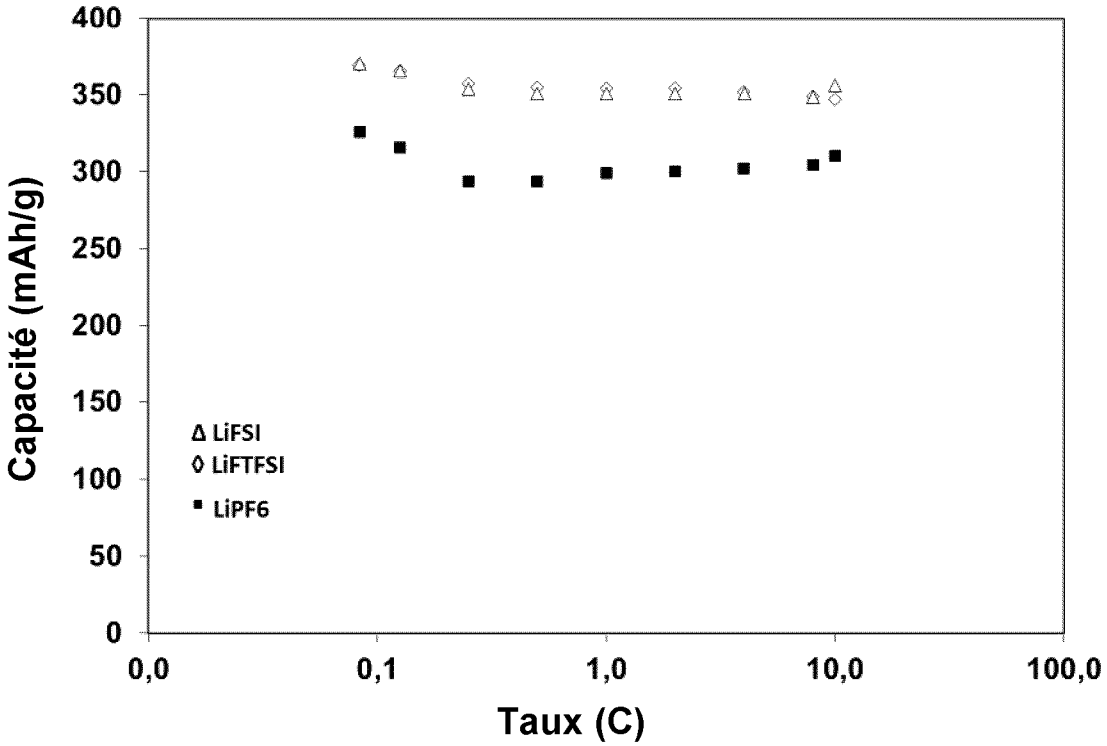

Capacité (mAh/g)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
60
Nombre de cycles

Figure 6


400
350
300
250
200
150
100
50
0
Capacité (mAh/g)
0,0
0,1
1,0
10,0
100,0
Taux (C)
Δ LiFSI
◊ LiFTFSI
▪ LiPF6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2017/051244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CIB: ***C07C 311/48*** (2006.01), ***C07C 303/40*** (2006.01), ***C09K 9/02*** (2006.01), ***H01G 9/035*** (2006.01), ***H01M 10/0568*** (2010.01)

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)

CIB: ***C07C 311/48*** (2006.01), ***C07C 303/40*** (2006.01), ***C09K 9/02*** (2006.01), ***H01G 9/035*** (2006.01), ***H01M 10/0568*** (2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

database

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

canadian patents database, STN (database CASREACT, database CAS Registry, database CAPlus)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 945 872 A1 (SCHMIDT, G. *et al.*) 22 october 2015 (22-10-2015) see page 1, lines 11 to 15 and compounds (I), (II) and (III).	21 to 23, 25 to 27, 30 to 33 and 35 to 41
X	JS 2011/0034716 (OKUMURA, Y. *et al.*) 10 february 2011 (10-02-2011) see paragraphs 0002 and 0023 and compounds (I), (III) and (VI).	21 to 23, 25 to 27, 30, 31, 33 and 35 to 41
X	JS 2013/0066110 (HONDA, T. *et al.*) 14 march 2013 (14-03-2013) see paragraph 003 and compound (I).	21 to 23, 25, 26, 30, 32, 33 and 35 to 41

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 décembre 2017 (21-12-2017)	15 janvier 2018 (15-01-2018)
Name and mailing address of the ISA/CA Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2017/051244

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104151206 A (ZHIBIN, Z. *et al.*) 19 november 2014 (19-11-2014) see compound (I).	21 to 23, 25 to 27 and 34 to 41
X	CN 101747242 A (PENG, G. *et al.*) 23 june 2010 (23-06-2010) see compounds (II) and (III).	21 to 23, 25 to 27, 30 and 33
X	CN 102557996 A (ZHOU, Z. *et al.*) 11 july 2012 (11-07-2012) see compounds (V) and (VI).	21 to 23, 25 to 27 and 34
X	CA 2 940 037 A1 (POSHUSTA, J. C. *et al.*) 7 may 2015 (07-05-2015) see compound of formula I	21 to 23, 25, 26, 28, 30 and 31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2017/051244

cited document	publication date	family member	publication date
CA2945872A1	22 oct. 2015 (22-10-2015)	CA2945872A1	22 october 2015 (22-10-2015)
		CN107074543A	18 august 2017 (18-08-2017)
		EP3131847A1	22 february 2017 (22-02-2017)
		FR3020060A1	23 octobre 2015 (23-10-2015)
		FR3020060B1	01 april 2016 (01-04-2016)
		JP2017514779A	08 june 2017 (08-06-2017)
		KR20160146796A	21 december 2016 (21-12-2016)
		US2017047607A1	16 february 2017 (16-02-2017)
		WO2015158979A1	22 october 2015 (22-10-2015)
US2011034716A1	10 feb. 2011 (10-02-2011)	US2011034716A1	10 february 2011 (10-02-2011)
		US8134027B2	13 march 2012 (13-03-2012)
		CN101980955A	23 february 2011 (23-02-2011)
		CN101980955B	03 july 2013 (03-07-2013)
		EP2257495A1	08 december 2010 (08-12-2010)
		EP2257495A4	18 may 2011 (18-05-2011)
		EP2257495B1	03 july 2013 (03-07-2013)
		JP2010189372A	02 september 2010 (02-09-2010)
		JP4621783B2	26 january 2011 (26-01-2011)
		JP2010168249A	05 august 2010 (05-08-2010)
		JP4660596B2	30 march 2011 (30-03-2011)
		JP2010168308A	05 august 2010 (05-08-2010)
		JP5208782B2	12 june 2013 (12-06-2013)
		WO2009123328A1	08 october 2009 (08-10-2009)
US2013066110A1	14 march 2013 (14-03-2013)	US2013066110A1	14 march 2013 (14-03-2013)
		US8759578B2	24 june 2014 (24-06-2014)
		CN102906068A	30 january 2013 (30-01-2013)
		EP2578567A1	10 april 2013 (10-04-2013)
		EP2578567A4	19 november 2014 (19-11-2014)
		EP2578567B1	13 january 2016 (13-01-2016)
		JPWO2011148958	25 july 2013 (25-07-2013)
		JP5538534B2	02 july 2014 (02-07-2014)
		KR20130021387A	05 march 2013 (05-03-2013)
		KR101493579B1	13 february 2015 (13-02-2015)
		WO2011148958A1	01 december 2011 (01-12-2011)
CN104151206A	19 nov. 2014 (19-11-2014)	CN104151206A	19 november 2014 (19-11-2014)
		CN104151206B	28 december 2016 (28-12-2016)
CN101747242A	23 june 2010 (23-06-2010)	CN101747242A	23 june 2010 (23-06-2010)
		CN101747242B	19 june 2013 (19-06-2013)
CN102557996A	11 july 2012 (11-07-2012)	None	
CA2940037A1	07 may 2015 (07-05-2015)	CA2940037A1	07 may 2015 (07-05-2015)
		CN105722820A	29 june 2016 (29-06-2016)
		EP3066073A1	14 september 2016 (14-09-2016)
		EP3066073A4	12 april 2017 (12-04-2017)
		JP2016540040A	22 december 2016 (22-12-2016)
		KR20160083013A	11 july 2016 (11-07-2016)
		MX2016005496A	03 august 2016 (03-08-2016)
		US2015126778A1	07 may 2015 (07-05-2015)
		US9284268B2	15 march 2016 (15-03-2016)
		WO2015066660A1	07 may 2015 (07-05-2015)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° **PCT/CA2017/051244**

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB: ***C07C 311/48*** (2006.01), ***C07C 303/40*** (2006.01), ***C09K 9/02*** (2006.01), ***H01G 9/035*** (2006.01), ***H01M 10/0568*** (2010.01)

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB: ***C07C 311/48*** (2006.01), ***C07C 303/40*** (2006.01), ***C09K 9/02*** (2006.01), ***H01G 9/035*** (2006.01), ***H01M 10/0568*** (2010.01)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultées au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

Base de données sur les brevets canadiens, STN (base de données CASREACT, base de données CAS Registry, base de données CAPlus)

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	CA 2 945 872 A1 (SCHMIDT, G. *et al.*) 22 octobre 2015 (22-10-2015) Voir la page 1, lignes 11 à 15 et les composés (I), (II) et (III).	21 à 23, 25 à 27, 30 à 33 et 35 à 41
X	US 2011/0034716 (OKUMURA, Y. *et al.*) 10 février 2011 (10-02-2011) Voir les paragraphes 0002 et 0023 et les composés (I), (III) et (VI).	21 à 23, 25 à 27, 30, 31, 33 et 35 à 41
X	US 2013/0066110 (HONDA, T. *et al.*) 14 mars 2013 (14-03-2013) Voir le paragraphe 003 et le composé (1).	21 à 23, 25, 26, 30, 32, 33 et 35 à 41

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.

* Catégories spéciales de documents cités :

"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent

"E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée	Date d'expédition du rapport de recherche
21 décembre 2017 (21-12-2017)	15 janvier 2018 (15-01-2018)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA	Fonctionnaire autorisé
Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742	Alain Paquin (819) 639-8673

C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	CN 104151206 A (ZHIBIN, Z. *et al.*) 19 novembre 2014 (19-11-2014) Voir le composé (I).	21 à 23, 25 à 27 et 34 à 41
X	CN 101747242 A (PENG, G. *et al.*) 23 juin 2010 (23-06-2010) Voir les composés (II) et (III).	21 à 23, 25 à 27, 30 et 33
X	CN 102557996 A (ZHOU, Z. *et al.*) 11 juillet 2012 (11-07-2012) Voir les composés (V) et (VI).	21 à 23, 25 à 27 et 34
X	CA 2 940 037 A1 (POSHUSTA, J. C. *et al.*) 7 mai 2015 (07-05-2015) Voir le composé de formule I.	21 à 23, 25, 26, 28, 30 et 31

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/CA2017/051244

Document cité	Date de publication	Membres de la famille	Date de publication
CA2945872A1	22 oct. 2015 (22-10-2015)	CA2945872A1	22 octobre 2015 (22-10-2015)
		CN107074543A	18 août 2017 (18-08-2017)
		EP3131847A1	22 février 2017 (22-02-2017)
		FR3020060A1	23 octobre 2015 (23-10-2015)
		FR3020060B1	01 avril 2016 (01-04-2016)
		JP2017514779A	08 juin 2017 (08-06-2017)
		KR20160146796A	21 décembre 2016 (21-12-2016)
		US2017047607A1	16 février 2017 (16-02-2017)
		WO2015158979A1	22 octobre 2015 (22-10-2015)
US2011034716A1	10 fév. 2011 (10-02-2011)	US2011034716A1	10 février 2011 (10-02-2011)
		US8134027B2	13 mars 2012 (13-03-2012)
		CN101980955A	23 février 2011 (23-02-2011)
		CN101980955B	03 juillet 2013 (03-07-2013)
		EP2257495A1	08 décembre 2010 (08-12-2010)
		EP2257495A4	18 mai 2011 (18-05-2011)
		EP2257495B1	03 juillet 2013 (03-07-2013)
		JP2010189372A	02 septembre 2010 (02-09-2010)
		JP4621783B2	26 janvier 2011 (26-01-2011)
		JP2010168249A	05 août 2010 (05-08-2010)
		JP4660596B2	30 mars 2011 (30-03-2011)
		JP2010168308A	05 août 2010 (05-08-2010)
		JP5208782B2	12 juin 2013 (12-06-2013)
		WO2009123328A1	08 octobre 2009 (08-10-2009)
US2013066110A1	14 mars 2013 (14-03-2013)	US2013066110A1	14 mars 2013 (14-03-2013)
		US8759578B2	24 juin 2014 (24-06-2014)
		CN102906068A	30 janvier 2013 (30-01-2013)
		EP2578567A1	10 avril 2013 (10-04-2013)
		EP2578567A4	19 novembre 2014 (19-11-2014)
		EP2578567B1	13 janvier 2016 (13-01-2016)
		JPWO2011148958	25 juillet 2013 (25-07-2013)
		JP5538534B2	02 juillet 2014 (02-07-2014)
		KR20130021387A	05 mars 2013 (05-03-2013)
		KR101493579B1	13 février 2015 (13-02-2015)
		WO2011148958A1	01 décembre 2011 (01-12-2011)
CN104151206A	19 nov. 2014 (19-11-2014)	CN104151206A	19 novembre 2014 (19-11-2014)
		CN104151206B	28 décembre 2016 (28-12-2016)
CN101747242A	23 juin 2010 (23-06-2010)	CN101747242A	23 juin 2010 (23-06-2010)
		CN101747242B	19 juin 2013 (19-06-2013)
CN102557996A	11 juillet 2012 (11-07-2012)	None	
CA2940037A1	07 mai 2015 (07-05-2015)	CA2940037A1	07 mai 2015 (07-05-2015)
		CN105722820A	29 juin 2016 (29-06-2016)
		EP3066073A1	14 septembre 2016 (14-09-2016)
		EP3066073A4	12 avril 2017 (12-04-2017)
		JP2016540040A	22 décembre 2016 (22-12-2016)
		KR20160083013A	11 juillet 2016 (11-07-2016)
		MX2016005496A	03 août 2016 (03-08-2016)
		US2015126778A1	07 mai 2015 (07-05-2015)
		US9284268B2	15 mars 2016 (15-03-2016)
		WO2015066660A1	07 mai 2015 (07-05-2015)