

(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
24 janvier 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/009815 A3

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 303/02 (2006.01) *C07C 317/14* (2006.01)
C07C 303/22 (2006.01) *C07C 319/20* (2006.01)
C07C 309/07 (2006.01) *C07C 323/66* (2006.01)
C07C 309/81 (2006.01) *H01G 9/022* (2006.01)
C07C 315/04 (2006.01)

27, Quai Zorn, F-67000 Strasbourg (FR). **ALLOIN, Fannie** [FR/FR]; Chemin de la Millaudière, F-38220 Vizille (FR). **IOJOIU, Cristina** [RO/FR]; 21, Quai de la Graille, F-38000 Grenoble (FR). **ARVAI, Roman** [SK/FR]; 125, rue Vauban, F-69006 Lyon (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2007/001226

(74) Mandataires : **SUEUR, Yvette** etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international : 17 juillet 2007 (17.07.2007)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0606471 17 juillet 2006 (17.07.2006) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE** [FR/FR]; 46, avenue Félix Viallet, F-38031 Grenoble (FR). **ERAS-LABO** [FR/FR]; 23, rue des Noyers, F-38330 Saint-nazaire-les-eymes (FR). **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1** [FR/FR]; 43, boulevard du 11 novembre 1918, F-69100 Villeurbanne (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SANCHEZ, Jean-Yves** [FR/FR]; 781, chemin de Chartreuse, F-38330 Saint Ismier (FR). **LANGLOIS, Bernard** [FR/FR]; 91, rue Duguesclin, F-69006 Lyon (FR). **MEDEBIELE, Maurice** [FR/FR]; 9 Montée des soldats, Bât. 1, F-69300 Caluire Et Cuire (FR). **TOULGOAT, Fabien** [FR/FR]; 27A, rue Georges Courteline, F-69100 Villeurbanne (FR). **PAILLARD, Elie** [FR/FR];

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 22 mai 2009

(54) Title: METHOD FOR PREPARING AROMATIC SULFONATES

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE SULFONATES AROMATIQUES.

(57) Abstract: The invention relates to aromatic sulfonates, the preparation thereof, and the use of the same as the salt of an electrolyte. The sulfonates have the formula $[Ar-Z-(CF_2)_n-CFR^f-SO_3^-]_p M^{p+}$ (I), wherein Z is a sulfide, sulfinyl or sulfonyl group, L is a $-(CF_2)_n-CFR^f-$ group, n is 0 or 1, R^f is F or a perfluoroalkyl group, Ar is an aromatic grouping, M is H, an alkaline metal cation, an alkaline earth metal cation, a trivalent or tetravalent metal cation, or an organic cation. According to said method, a sulfinate (III) is prepared, the sulfinate (III) is transformed into sulfonyl fluoride (II) by reaction with a fluorination agent, and the sulfonyl (II) fluoride is then transformed into sulfonate (I) by reaction with a hydroxide.

(57) Abrégé : L'invention concerne des sulfonates aromatiques, leur préparation, leur utilisation comme sel d'un électrolyte. Les sulfonates ont la formule $[Ar-Z-(CF_2)_n-CFR^f-SO_3^-]_p M^{p+}$ (I). Z est un groupe sulfure, sulfinyle, ou sulfonyle. L est un groupe $-(CF_2)_n-CFR^f-$. n est 0 ou 1. R^f est F ou un groupe perfluoroalkyle. Ar est un groupement aromatique. M représente H, un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, de métal trivalent ou tétravalent, ou un cation organique. Le procédé consiste à préparer un sulfinate (III), à transformer le sulfinate (III) en fluorure de sulfonyle (II) par réaction avec un agent de fluoration, puis à transformer le fluorure de sulfonyle (II) en sulfonate (I) par réaction avec un hydroxyde.

WO 2008/009815 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/001226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C303/02 C07C303/22 C07C309/07 C07C309/81 C07C315/04
C07C317/14 C07C319/20 C07C323/66 H01G9/022

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)
C07C H01G

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

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

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A P, X P, A	WO 2004/072021 A (DAIKIN INDUSTRIES) 26 August 2004 (2004-08-26) abstract -& US 2006/252961 A1 (K. ADACHI, ET AL.) 9 November 2006 (2006-11-09) paragraphs [0059], [0061], [0080], [0127], [0128]; claims 1,2,10,12; examples 1-4 ----- -/--	9,17 1-8, 10-16 9,17 1-8, 10-16

☒ 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 document 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.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 avril 2009

Date of mailing of the international search report

14/04/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

English, Russell

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/001226

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	G.K.S. PRAKASH, ET AL.: "Preparation of alpha,alpha-difluoroalkanesulphonic acids" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 125, no. 4, April 2004 (2004-04), pages 595-601, XP004507064 ELSEVIER-SEQUOIA, LAUSANNE, CH ISSN: 0022-1139 page 595, right-hand column, lines 14-19; compounds 2,3,14,23 -----	1-17
A	S.A. ULLRICH, ET AL.: "Lithium salts of bis(perfluoroalkyl)sulphonic acids: synthesis, characterisation and conductivity studies" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 79, no. 1, July 1996 (1996-07), pages 33-38, XP004020707 ELSEVIER-SEQUOIA, LAUSANNE, CH ISSN: 0022-1139 compounds 1,2 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2007/001226

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see continuation sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box III

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1 to 9 (in part), 10 to 16 and 17 (in part):

Sulphonates having the formula $[\text{Ar-CO}-(\text{CF}_2)_n\text{-CFRf-SO}_3]\text{p Mp}^+$, preparation method therefor and electrolytes containing same;

2. Claims 1 to 9 (in part) and 17 (in part):

Sulphonates having the formula $[\text{Ar-S}-(\text{CF}_2)_n\text{-CFRf-SO}_3]\text{p Mp}^+$, preparation method therefor and electrolytes containing same;

3. Claims 1 to 9 (in part) and 17 (in part):

Sulphonates having the formula $[\text{Ar-Z}-(\text{CF}_2)_n\text{-CFRf-SO}_3]\text{p Mp}^+$, wherein Z is a sulphonyl or sulphonyl group, preparation method therefor and electrolytes containing same.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/001226

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO	2004072021	A	26-08-2004	US	2006252961	A1	09-11-2006
US	2006252961	A1	09-11-2006	WO	2004072021	A1	26-08-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2007/001226

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C303/02 C07C303/22 C07C309/07 C07C309/81 C07C315/04
C07C317/14 C07C319/20 C07C323/66 H01G9/022

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C H01G

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

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2004/072021 A (DAIKIN INDUSTRIES)	9, 17
A	26 août 2004 (2004-08-26) abrége	1-8, 10-16
P, X	-& US 2006/252961 A1 (K. ADACHI, ET AL.)	9, 17
P, A	9 novembre 2006 (2006-11-09) alinéas [0059], [0061], [0080], [0127], [0128]; revendications 1, 2, 10, 12; exemples 1-4	1-8, 10-16
	----- -/--	

☒ 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, non considéré comme particulièrement pertinent.
- *E* document 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 postérieurement à 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 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 internationale a été effectivement achevée

3 avril 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/04/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

English, Russell

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2007/001226

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités; avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	G.K.S. PRAKASH, ET AL.: "Preparation of alpha,alpha-difluoroalkanesulphonic acids" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 125, no. 4, avril 2004 (2004-04), pages 595-601, XP004507064 ELSEVIER-SEQUOIA, LAUSANNE, CH ISSN: 0022-1139 page 595, colonne de droite, ligne 14-19; composés 2,3,14,23 -----	1-17
A	S.A. ULLRICH, ET AL.: "Lithium salts of bis(perfluoroalkyl)sulphonic acids: synthesis, characterisation and conductivity studies" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 79, no. 1, juillet 1996 (1996-07), pages 33-38, XP004020707 ELSEVIER-SEQUOIA, LAUSANNE, CH ISSN: 0022-1139 composés 1,2 -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande internationale n°
PCT/FR2007/001226**Cadre n°. II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. ☐ Les revendications n°s se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

2. ☐ Les revendications n°s parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :

3. ☐ Les revendications n°s parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n°. III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☒ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s:

4. ☐ Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s.

Remarque quant à la réserve ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.

☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.

☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-9(partie), 10-16, 17(partie)

Sulfonates de la formule $[\text{Ar}-\text{CO}-(\text{CF}_2)_n-\text{CFRf}-\text{SO}_3-]_p \text{ Mp}^+$,
procédé de leur préparation et électrolytes les comprenant.

2. revendications: 1-9(partie), 17(partie)

Sulfonates de la formule $[\text{Ar}-\text{S}-(\text{CF}_2)_n-\text{CFRf}-\text{SO}_3-]_p \text{ Mp}^+$,
procédé de leur préparation et électrolytes les comprenant.

3. revendications: 1-9(partie), 17(partie)

Sulfonates de la formule $[\text{Ar}-\text{Z}-(\text{CF}_2)_n-\text{CFRf}-\text{SO}_3-]_p \text{ Mp}^+$, dans
laquelle Z représente un groupe sulfinyle ou sulfonyle,
procédé de leur préparation et électrolytes les comprenant.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/001226

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 2004072021	A	26-08-2004	US	2006252961 A1	09-11-2006
US 2006252961	A1	09-11-2006	WO	2004072021 A1	26-08-2004