

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION DE L'ACIDE BIS-FLUOROSULFONYLIMIDE ET DE SES SELS.

⑫② Date de dépôt : 05.12.13.

③⑦ Priorité :

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 12.06.15 Bulletin 15/24.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 23.03.18 Bulletin 18/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : BUISINE OLIVIER.

⑦③ Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

FR 3 014 439 - B1



PROCEDE DE PREPARATION DE L'ACIDE BIS-FLUOROSULFONYLIMIDE
ET DE SES SELS.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide (FSIH) et de ses sels, notamment du bis-fluorosulfonylimidure de lithium LiFSI.

La production de FISH et de LiFSI est largement décrite dans la littérature. Parmi les différentes technologies décrites, la majorité met en œuvre une réaction de fluoration soit par HF soit par des fluorures métalliques. L'utilisation de fluorures métalliques est problématique car elle est souvent peu efficace et met en œuvre des réactifs onéreux tel que l'acide fluorosulfurique. Par exemple, la fluoration par le fluorure de potassium dans le nitrométhane ou autres solvants organiques polaires est peu efficace en termes de rendement (WO 2002/053494). D'autres technologies ont été développées, par exemple en mettant en œuvre le chlorosulfonyl isocyanate en présence d'oléum et du fluorure d'ammonium (JP 2012-162470) ou encore en utilisant l'urée et l'acide fluorosulfonique, mais ces technologies pâtiennent de la forte corrosion du milieu ainsi que de l'exothermie de la réaction. Ces inconvénients rendent ces technologies peu adaptées pour une production industrielle de l'acide bis-fluorosulfonylimide (FSIH) et de ses sels.

Aussi le besoin de produire l'acide bis-fluorosulfonylimide (FSIH) et ses sels selon un procédé alternatif remédiant aux inconvénients cités ci-dessus est grand. De manière surprenante, la Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de production de l'acide bis-fluorosulfonylimide (FSIH) et de ses sels opérant dans des conditions douces et sans exothermie. Le procédé selon la présente invention présente l'avantage de pouvoir être mis facilement en œuvre à l'échelle industrielle.

30

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide de formule $F-SO_2-NH-SO_2-F$ (FSIH) comprenant la réaction de l'acide sulfamique ou l'un de ses sels avec au moins un acide halogénosulfurique et au moins un agent de fluoration choisi parmi le fluorure de sulfonyl (SOF_2), le fluorure de sulfuryle ($F-SO_2-F$) et le tétrafluorure de soufre (SF_4) puis la récupération de l'acide bis-fluorosulfonylimide.

35

Conformément au procédé de l'invention, l'acide halogénosulfurique présente la formule $X\text{-SO}_2\text{-OH}$ où X est un halogène choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode. De manière préférée, ledit halogène est le fluor (acide fluorosulfurique) ou le chlore (acide chlorosulfurique). L'acide sulfamique ou
5 l'un de ses sels présente la formule générale $M_1\text{O-SO}_2\text{-NH}_2$, où $M_1 = \text{H}$, un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux. De manière avantageuse, ledit agent de fluoration est le fluorure de sulfuryle ($\text{F-SO}_2\text{-F}$). La réaction mise en œuvre dans le procédé de l'invention est avantageusement conduite en présence d'un solvant, préférentiellement un solvant organique. Ledit solvant
10 est par exemple un hydrocarbure aliphatique linéaire ou ramifié ou un hydrocarbure aromatique, par exemple le toluène, le xylène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène ou le nitrobenzène. De manière préférée, on utilise le dichlorobenzène.

15 Conformément au procédé de l'invention, ledit agent de fluoration représente avantageusement de 1 à 10, de préférence de 2 à 5 équivalent(s) molaire(s) exprimé(s) par rapport à l'acide sulfamique ou ses sels. Lorsque la réaction selon le procédé de l'invention est conduite en présence d'un solvant, celui-ci représente avantageusement de 10 à 90% poids de la masse du mélange
20 réactionnel, lequel comprend l'ensemble des réactifs et le solvant.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention consistant à utiliser le fluorure de sulfuryle (SO_2F_2) comme agent de fluoration, l'acide halogénosulfurique représente avantageusement de 1% molaire à 5
25 équivalents molaires exprimé(s) par rapport à l'acide sulfamique ou ses sels, de préférence de 5% molaire à 1 équivalent molaire exprimé(s) par rapport à l'acide sulfamique ou ses sels. Ce mode de réalisation est préféré car il permet de limiter la quantité d'acide halogénosulfurique à introduire pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

30 Selon un autre mode de réalisation du procédé de l'invention consistant à utiliser le fluorure de sulfonyle (SOF_2) ou le tétrafluorure de soufre (SF_4) comme agent de fluoration, l'acide halogénosulfurique représente de 1 à 5, de préférence de 1 à 2 équivalent(s) molaire(s) exprimé(s) par rapport à l'acide
35 sulfamique ou ses sels.

La réaction mise en œuvre selon le procédé de l'invention est opérée à une température préférentiellement comprise entre 0°C et 180°C , très

préférentiellement comprise entre 80 et 150°C. Elle est avantageusement conduite à une pression variant entre 1 et 100 bar, de préférence elle est conduite sous pression autogène.

- 5 Le procédé de préparation de FSIH selon l'invention est simple à mettre en œuvre.

Les réactifs peuvent être introduits dans n'importe quel ordre selon différentes variantes mais certaines sont préférées.

- 10 Un mode de réalisation préféré consiste à mélanger l'acide sulfamique ou ses sels, éventuellement présent(s) dans ledit solvant, et l'acide halogénosulfurique puis à introduire ledit agent de fluoration. Ledit agent de fluoration est introduit soit sous forme gazeuse, généralement à pression atmosphérique et/ou à température ambiante, soit sous forme liquide, généralement sous pression et/ou à basse température. On porte le mélange
15 réactionnel sous agitation à la température de la réaction choisie dans l'intervalle tel que précédemment défini. On maintient le chauffage du mélange réactionnel pendant une durée variable, par exemple pendant une durée variant de 1 heure à 48 heures et préférentiellement variant de 3 à 12 heures. Il est encore avantageux d'introduire ledit agent de fluoration une
20 fois que le milieu ait été porté à la température de réaction.

- Après maintien sous agitation du milieu réactionnel, à la température choisie, on obtient en fin de réaction, l'acide bis-fluorosulfonylimide. Le milieu réactionnel obtenu en fin de réaction est ramené à pression atmosphérique le cas échéant. Les produits volatils présents dans ledit milieu, généralement
25 HF, SO₃ et éventuellement le réactif de fluoration en excès, sont évaporés. Ledit acide bis-fluorosulfonylimide est ensuite récupéré par différentes techniques connues en elles-mêmes par l'Homme du métier.

- Un premier mode de réalisation consiste à récupérer l'acide bis-fluorosulfonylimide par distillation. Le milieu réactionnel issu de la réaction et
30 dépourvu des produits volatils est soumis à une distillation, de préférence sous pression réduite, à une température comprise préférentiellement entre 100 et 250 °C, et à une pression comprise préférentiellement entre 0,5 et 10 bar. On récupère le FSIH sous forme liquide.

35

Un deuxième mode de réalisation consiste à récupérer l'acide bis-fluorosulfonylimide par sublimation. Le milieu réactionnel issu de la réaction et dépourvu des produits volatils est soumis à un traitement par sublimation

à une température comprise préférentiellement entre 50 et 250°C, très préférentiellement entre 80 et 140°C et à une pression comprise préférentiellement entre 1 mbar et 1 bar, très préférentiellement entre 10 mbar et 500 mbar. On récupère le FSIH sous forme solide.

5

Un troisième mode de réalisation consiste simplement à maintenir l'acide bis-fluorosulfonylimide dans le mélange réactionnel issu de la réaction et dépourvu des produits volatils en ramenant ledit milieu à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 160°C, de préférence
10 comprise entre 20 et 80°C. L'acide bis-fluorosulfonylimide peut ainsi directement être utilisé, dans l'étape subséquente de salification, en solution ou suspension dans le solvant dans lequel ladite réaction a été mise en oeuvre.

15 Le procédé de l'invention est avantageusement conduit dans un appareillage susceptible de résister à la corrosion du milieu réactionnel.

A cet effet, on choisit des matériaux pour la partie en contact avec le milieu réactionnel résistant à la corrosion comme les alliages à base de molybdène, chrome, cobalt, fer, cuivre manganèse, titane, zirconium, aluminium, carbone
20 et tungstène vendus sous les marques HASTELLOY® ou les alliages de nickel, chrome, fer, manganèse additivés de cuivre et/ou molybdène commercialisés sous la dénomination INCONEL®, MONEL™ et plus particulièrement les alliages HASTELLOY C 276 ou INCONEL 600, 625 ou 718. On peut choisir également les aciers inoxydables, tels que les aciers
25 austénitiques [Robert H. Perry et al, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition (1984), page 23-44*]. et plus particulièrement les aciers inoxydables 304, 304 L, 316 ou 316 L. On met en œuvre un acier ayant une teneur en nickel au plus de 22 % en masse, de préférence comprise entre 6 et 20 %, et plus préférentiellement comprise entre 8 et 14 %. Les aciers 304
30 et 304 L ont une teneur en nickel variant entre 8 et 12 % et les aciers 316 et 316 L ont une teneur en nickel variant entre 10 et 14 %. On choisit plus particulièrement les aciers 316 L.

On peut aussi faire appel à un appareillage constitué ou revêtu d'un composé polymérique résistant à la corrosion du milieu réactionnel. On peut
35 citer notamment, les matériaux tels que PTFE (polytétrafluoroéthylène ou Teflon) ou PFA (résines perfluoroalkyles). On ne sortira pas du cadre de l'invention à utiliser un matériau équivalent.

Comme autres matériaux susceptibles de convenir pour être en contact avec le milieu réactionnel, on peut également mentionner les dérivés du graphite.

5 Le procédé de préparation du FSIH selon l'invention peut être mis en œuvre en continu, en discontinu ou en semi-continu.

On préfère généralement disposer de sels de FSIH car ils trouvent plus facilement une application que le FSIH lui-même. Aussi, un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'au moins un sel du bis-fluorosulfonylimidure à partir du procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide tel que décrit ci-dessus. Ledit sel du bis-fluorosulfonylimidure présente la formule générale $F-SO_2-N-M-SO_2-F$, où M représente un métal alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs), un métal alcalino-terreux, un métal de transition ou un métal choisi parmi les lanthanides. De manière
10 préférée, M est un métal alcalin, en particulier le lithium : le sel ainsi obtenu est le bis-fluorosulfonylimidure de lithium (LiFSI). Le procédé de préparation d'au moins un sel du bis-fluorosulfonylimidure selon l'invention consiste en la mise en contact de l'acide bis-fluorosulfonylimide préparé selon le procédé décrit ci-dessus avec au moins un agent de salification. L'agent de
15 salification est par exemple un hydroxyde métallique, un halogénure métallique, un hydruure métallique, un trifluoroacétate métallique ou un trifluorométhanesulfonate métallique. Le métal présent dans ledit hydroxyde métallique, ledit halogénure métallique, ledit hydruure métallique, ledit trifluoroacétate métallique ou ledit trifluorométhanesulfonate métallique est
20 préférentiellement choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition ou les métaux choisis parmi les lanthanides. La stoechiométrie de cette étape de salification est telle que l'on utilise de 1 à 5, de préférence de 1 à 2 équivalents molaires d'agent de salification par rapport à l'acide bis-fluorosulfonylimide.

25 Ledit procédé de préparation d'au moins un sel du bis-fluorosulfonylimidure selon l'invention est opéré en présence ou en l'absence d'un solvant, préférentiellement en présence d'un solvant. Le solvant est par exemple l'eau ou un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques linéaires ou ramifiés, les hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène,
30 chlorobenzène, dichlorobenzène), les composés nitrile (acétonitrile, butyronitrile, valéronitrile, adiponitrile) et les carbonates d'alkyle (éthylène de carbonate, propylène de carbonate, diméthyl-carbonate, diéthyl-carbonate). Ledit solvant peut représenter jusqu'à 90% poids, de préférence de 10 à

80% poids de la masse du mélange réactionnel, lequel comprend l'ensemble des réactifs et le solvant.

5 Le procédé de préparation d'un sel du bis-fluorosulfonylimidure selon l'invention est opéré à une température préférentiellement inférieure à 100 °C, très préférentiellement comprise entre 20 et 50 °C. Ledit procédé est préférentiellement mis en œuvre à pression atmosphérique.

10 Le procédé de préparation d'un sel du bis-fluorosulfonylimidure selon l'invention est simple à mettre en œuvre. On ajoute le FSIH sur l'agent de salification ou inversement. L'un ou l'autre peut se trouver à l'état pur tandis que l'un au moins de ces deux réactifs est préférentiellement présent dans un solvant.

15 Le sel du bis-fluorosulfonylimidure est isolé par filtration ou évaporation du solvant.

20 Le procédé de préparation de sels du bis-fluorosulfonylimidure selon l'invention peut être mis en œuvre en continu, en discontinu ou en semi-continu.

25 Un autre objet de la présente invention est l'utilisation des sels du bis-fluorosulfonylimidure préparés selon le procédé décrit ci-dessus comme sels d'électrolyte, comme précurseurs d'agent anti-statique ou encore comme précurseurs de tensio-actif. En particulier, lesdits sels sont avantageusement employés comme électrolytes pour la fabrication de batteries, dans le domaine de l'électrochromisme et de l'électronique. Ils sont avantageusement employés comme agents antistatiques pour la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression (PSA : pressure sensitive adhesives). En
30 tant qu'agent anti-statique, ils peuvent encore être employés comme composants de lubrifiants. Ils sont utilisés dans les matériaux optiques tels que les appareils électroluminescents et entrent dans la composition de panneaux photovoltaïques.

35 On donne ci-après un exemple de réalisation de l'invention. Cet exemple est donné à titre illustratif et sans caractère limitatif.

Exemple 1 :

- Un réacteur en Hastelloy C276 de 500 mL est chargé avec une solution d'acide sulfamique (22,4 g ; 230 mmoles) dans 30 grammes d'orthodichlorobenzène. De
- 5 l'acide fluorosulfonique (1,2 g ; 12 mmoles) est ajouté et l'autoclave est fermé. Le milieu est chauffé à la température de 92°C. Le fluorure de sulfuryle (47 grammes ; 0,46 moles) est additionné de façon à maintenir la pression inférieure à $P = 37$ bar. L'addition est réalisée en 9 heures.
- La température est ensuite ramenée à l'ambiante et le réacteur est décomprimé.
- 10 Une analyse du milieu réactionnel par RMN du fluor 19 montre que l'acide bis fluorosulfonique attendu est formé avec un rendement de 52%.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide de formule $\text{F-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-F}$ (FSIH) comprenant la réaction de l'acide sulfamique ou l'un de ses sels avec au moins un acide halogénosulfurique et au moins un agent de fluoration choisi parmi SOF_2 , $\text{F-SO}_2\text{-F}$ et SF_4 puis la récupération de l'acide bis-fluorosulfonylimide.
5
2. Procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide selon la revendication 1 dans lequel l'acide halogénosulfurique présente la formule $\text{X-SO}_2\text{-OH}$ où X est un halogène choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode.
10
3. Procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel ladite réaction est conduite en présence d'un solvant organique.
15
4. Procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'acide halogénosulfurique représente de 1% molaire à 5 équivalents molaires exprimé(s) par rapport à l'acide sulfamique ou ses sels lorsque l'agent de fluoration est $\text{F-SO}_2\text{-F}$.
20
5. Procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'acide halogénosulfurique représente de 1 à 5 équivalent(s) molaire(s) exprimé(s) par rapport à l'acide sulfamique ou ses sels lorsque l'agent de fluoration est SOF_2 ou SF_4 .
25
6. Procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit agent de fluoration représente de 1 à 10 équivalent(s) molaire(s) exprimé(s) par rapport à l'acide sulfamique ou ses sels.
30
7. Procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ladite réaction est opérée à une température comprise entre 0 et 180°C.
35

8. Procédé de préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel ledit acide bis-fluorosulfonylimide est récupéré par distillation ou par sublimation.
- 5 9. Procédé de préparation d'au moins un sel du bis-fluorosulfonylimide comprenant la préparation de l'acide bis-fluorosulfonylimide selon le procédé tel que défini selon les revendications 1 à 8 suivie de la mise en contact dudit acide avec au moins un agent de salification.
- 10 10. Procédé de préparation d'au moins un sel du bis-fluorosulfonylimide selon la revendication 9 dans lequel ledit agent de salification est un hydroxyde métallique, un halogénure métallique, un hydruure métallique, un trifluoroacétate métallique ou un trifluorométhanesulfonate métallique.
- 15 11. Procédé de préparation d'au moins un sel du bis-fluorosulfonylimide selon la revendication 9 ou la revendication 10 dans lequel ledit sel présente la formule générale $F-SO_2-N-M-SO_2-F$, où M représente un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, un métal de transition ou un métal choisi parmi les lanthanides.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☒ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

MARTIN BERAN ET AL: "A New Method of the Preparation of Imido-bis(sulfuric acid) Dihalogenide, (F, Cl), and the Potassium Salt of Imido-bis(sulfuric acid) Difluoride", ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, vol. 631, no. 1, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 55-59, XP055014688, ISSN: 0044-2313, DOI: 10.1002/zaac.200400325

WO 02/053494 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; RHONE POULENC CHIMIE [FR]; CERNIK MILOS [CZ]; RUZIC)
11 juillet 2002 (2002-07-11)

EP 2 415 757 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD [JP])
8 février 2012 (2012-02-08)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES