



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2014/12/03
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/06/11
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/05/27
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** EP 2014/076355
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/082519
(30) **Priorité/Priority:** 2013/12/05 (FR1362136)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** ***C01B 21/093*** (2006.01),
H01M 10/0567 (2010.01), ***H01M 10/0568*** (2010.01)
(71) **Demandeur/Applicant:**
RHODIA OPERATIONS, FR
(72) **Inventeurs/Inventors:**
BUISINE, OLIVIER, FR;
METZ, FRANCOIS, FR
(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre :** PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMPOSE FLUORE ET SOUFRE ET DE SES SELS EN MILIEU AQUEUX
(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A FLUORINE- AND SULPHUR-BEARING COMPOUND AND SALTS THEREOF IN AN AQUEOUS MEDIUM

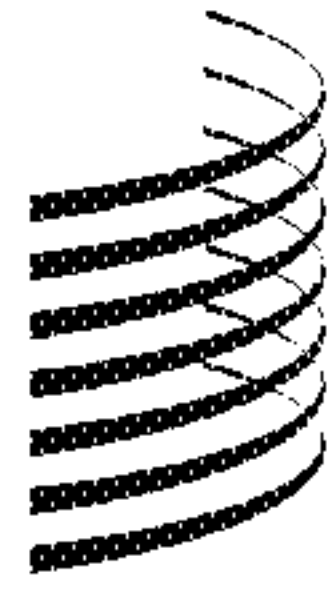
(57) **Abrégé/Abstract:**

On décrit un procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) comprenant la réaction, en présence d'eau, d'au moins un sel apportant un anion fluorure et d'au moins un composé halogénosulfoxyde de formule X-SO-R' (I0) respectivement d'un composé halogénosulfonyle de formule X-SO₂-R' (II0), où X est un atome d'halogène différent du fluor et R et R' sont chacun un groupement lié par une liaison covalente à l'atome de soufre, ladite liaison liant ledit atome de soufre avec un atome d'azote. On décrit également un procédé de préparation de sels dudit d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) lesquels sont avantageusement utilisés comme sels d'électrolyte, comme précurseurs d'agent antistatique ou encore comme précurseurs de tensio-actif.



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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/082519 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C01B 21/093 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2014/076355

(22) Date de dépôt international :

3 décembre 2014 (03.12.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1362136 5 décembre 2013 (05.12.2013) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 25, rue de
Clichy, F-75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs : BUISINE, Olivier; 73 route de Vourles, F-
69230 Saint Genis Laval (FR). METZ, François; 28 bis
rue du Marjolet, F-69540 Irigny (FR).

(74) Mandataires : MENVILLE, Laure et al.; Rhodia Opera-
tions, Intellectual Assets Management, 85, rue des Frères
Perret, RIC Lyon, BP62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
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))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING A FLUORINE- AND SULPHUR-BEARING COMPOUND AND SALTS THEREOF
IN AN AQUEOUS MEDIUM

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMPOSE FLUORE ET SOUFRE ET DE SES SELS EN MILIEU AQUEUX

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing a fluorine- and sulphur-bearing compound of formula F-SO-R (I) or F-SO₂-R (II), comprising the reaction, in the presence of water, of at least one salt providing a fluoride anion and at least one halogenosulfoxide compound of formula X-SO-R' (I0) from a halogenosulfonyl compound of formula X-SO₂-R' (II0), in which X is a halogen atom other than fluorine and R and R' are each a group linked by a covalent bond to the sulphur atom, said bond linking the sulphur atom with a nitrogen atom. The invention also relates to a method for producing salts of a fluorine- and sulphur-bearing compound of formula F-SO-R (I) or F-SO₂-R (II) which are advantageously used as electrolyte salts, as precursors of antistatic agents or as surfactant precursors.

(57) Abrégé : On décrit un procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) comprenant la réaction, en présence d'eau, d'au moins un sel apportant un anion fluorure et d'au moins un composé halogénosulfoxyde de formule X-SO-R' (I0) respectivement d'un composé halogénosulfonyle de formule X-SO₂-R' (II0), où X est un atome d'halogène différent du fluor et R et R' sont chacun un groupement lié par une liaison covalente à l'atome de soufre, ladite liaison liant ledit atome de soufre avec un atome d'azote. On décrit également un procédé de préparation de sels dudit d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) lesquels sont avantageusement utilisés comme sels d'électrolyte, comme précurseurs d'agent antistatique ou encore comme précurseurs de tensio-actif.

WO 2015/082519 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMPOSE FLUORE ET SOUFRE ET
DE SES SELS EN MILIEU AQUEUX

La présente invention se rapporte au domaine de la préparation de composés fluorés et soufrés en milieu aqueux et de la préparation des sels desdits composés lesquels sont utiles dans des applications telles que l'électronique et l'électrochromisme. De manière plus particulière, la présente invention a pour objet la préparation de sels de l'acide bis-fluorosulfonylimide (FSIH), notamment du bis-fluorosulfonylimidure de lithium (LiFSI).

10

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 pâtissent 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 et de ses sels.

Aussi le besoin de produire l'acide bis-fluorosulfonylimide (FSIH) et de manière plus générale des composés fluorés et soufrés et leurs 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 composés fluorés et soufrés et de leurs 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. Il met en œuvre une réaction de fluoration qui opère en milieu aqueux. L'utilisation d'eau comme solvant permet non seulement d'améliorer la performance de la réaction de fluoration en comparaison avec celles obtenues par la mise en œuvre d'une réaction de fluoration opérée en milieu anhydre mais également de séparer aisément le composé fluoré et soufré formé, généralement sous forme salifiée, du milieu de fluoration.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) comprenant la réaction, en présence d'eau, d'au moins un sel apportant un anion fluorure et d'au moins un composé halogénosulfoxyde de formule X-SO-R' (I0) respectivement d'un
 5 composé halogénosulfonyle de formule X-SO₂-R' (II0), où X est un atome d'halogène différent du fluor et R et R' sont chacun un groupement lié par une liaison covalente à l'atome de soufre, ladite liaison liant ledit atome de soufre avec un atome d'azote.

10 Ledit composé halogénosulfoxyde de formule (I0) ou ledit composé halogénosulfonyle de formule (II0) employé comme réactif pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention peut se présenter sous forme acide ou sous forme salifiée, par exemple sous forme de sel des métaux alcalins, de sel de métaux alcalino-terreux ou de sel organique sous forme de liquide ionique, en particulier
 15 de sel d'onium et plus particulièrement de sel d'ammonium, de phosphonium, d'imidazolium, de pyridinium, de guanidinium.

Le procédé de l'invention opère une réaction de fluoration ou réaction d'échange halogène/fluor, le(s) atome(s) d'halogène différent du fluor étant échangé(s) par
 20 le fluor. On donne ci-après le schéma réactionnel du procédé de l'invention pour faciliter la compréhension sans pour autant lier la portée de l'invention à celui-ci.



25 Dans les équations ci-dessus, M est le cation associé à l'anion fluorure. Les groupements R et R' sont identiques lorsque R' ne comporte aucun atome d'halogène autre que le fluor susceptible d'être touché par ladite réaction de fluoration selon le procédé de l'invention. R et R' sont différents et différent l'un de l'autre par la nature de l'halogène lorsque R' comporte un ou plusieurs
 30 atomes d'halogène, autre que le fluor, touchés par ladite réaction de fluoration.

De manière plus préférée, le procédé de l'invention a pour objet la préparation dudit composé fluoré et soufré de formule F-SO₂-R (II) à partir dudit composé halogénosulfonyle de formule X-SO₂-R' (II0).

35

Dans le procédé selon l'invention, R et R' sont chacun un groupement lié par une liaison covalente à l'atome de soufre, ladite liaison liant ledit atome de soufre avec un atome d'azote. Selon un mode de réalisation préféré, ledit atome d'azote

est lié à un autre groupe $-\text{SO}_2-$ ou $-\text{SO}-$. Ainsi, R et R' peuvent être choisis tels que les composés (I) et (II) comprennent un atome d'azote lié à deux groupes $-\text{SO}_2-$ ou $-\text{SO}-$.

5 Le groupement R peut être choisi dans le groupe constitué par :

- un groupement $-\text{NHSO}_2\text{F}$,
- un groupement $-\text{NHSOF}$,
- un groupement $-\text{NM}'\text{SO}_2\text{F}$,
- un groupement $-\text{NM}'\text{SOF}$,
- 10 - un groupement $-\text{NR}_1\text{R}_{10}$,
- un groupement $-\text{NHSO}_2\text{R}_1$,
- un groupement $-\text{NHSOR}_1$, et
- un groupement $-\text{NHCOR}_1$;

où M' est un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ion onium, et où R_1 et R_{10} ,
 15 identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée ayant de 1 à 15 atomes de carbone, une chaîne fluoroalkyle, perfluoroalkyle ou fluoroalkényle ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un groupement aromatique.

20

Selon un mode préféré de réalisation du procédé de l'invention, le groupement R est choisi dans le groupe constitué par un groupement $-\text{NHSO}_2\text{F}$, un groupement $-\text{NM}'\text{SO}_2\text{F}$ (M' étant un métal alcalin ou alcalino-terreux), un groupement $-\text{NR}_1\text{R}_{10}$, un groupement $-\text{NHSO}_2\text{R}_1$, et un groupement $-\text{NHCOR}_1$; où R_1 et R_{10} ,
 25 identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée ayant de 1 à 15 atomes de carbone, une chaîne fluoroalkyle, perfluoroalkyle ou fluoroalkényle ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un groupement aromatique.

30

Le groupement aromatique couvre notamment un radical aryle ou hétéroaryle monocyclique ou polycyclique, le radical aryle étant de préférence un cycle aromatique de 5 à 6 chaînons. Ledit radical aryle ou hétéroaryle peut lui-même porter un ou plusieurs substituant(s), par exemple une chaîne carbonée, linéaire
 35 ou ramifiée, saturée ou insaturée, un groupe halogène, hydroxy, trifluorométhyle, trifluorométhoxy, méthoxy, carboxy, aminé, oxo, nitro ou cyano.

De manière très avantageuse, le groupement R est un groupement $\text{-NHSO}_2\text{F}$, un groupement $\text{-NM'SO}_2\text{F}$ (M' étant un métal alcalin ou alcalino-terreux) ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_1$ où R_1 est une chaîne fluoroalkyle ou perfluoroalkyle, préférentiellement une chaîne perfluoroalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, 5 très préférentiellement R_1 est le groupement -CF_3 .

Selon ce mode de réalisation, le groupement R' est choisi dans le groupe constitué par un groupement $\text{-NHSO}_2\text{X}$ (X ayant la définition donnée ci-dessus), un groupement $\text{-NR}'_1\text{R}'_{10}$, un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}'_1$, et un groupement $\text{-NHCOR}'_1$; où R'_1 et R'_{10} , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe 10 constitué par un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée ayant de 1 à 15 atomes de carbone, une chaîne halogénoalkyle, perhalogénoalkyle ou halogénoalkényle dans laquelle le(s) atome(s) d'halogène est(sont) choisi(s) parmi le brome, le chlore, le fluor et 15 l'iode et ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un groupement aromatique. De manière très avantageuse, le groupement R' est un groupement $\text{-NHSO}_2\text{X}$ (X ayant la définition donnée ci-dessus, préférentiellement X est le chlore) ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}'_1$ où R'_1 est une chaîne halogénoalkyle ou perhalogénoalkyle.

20

Ledit mode est particulièrement avantageux lorsque la réaction de fluoration est mise en œuvre en présence dudit composé halogénosulfonyle de formule $\text{X-SO}_2\text{-R'}$ (II0) pour préparer ledit composé fluoré et soufré de formule $\text{F-SO}_2\text{-R}$ (II).

25 De manière très préférée, on met en œuvre le procédé de l'invention en utilisant un composé halogénosulfonyle de formule (II0) $\text{X-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-X}$ (X ayant la définition donnée ci-dessus, préférentiellement X est le chlore) de manière à préparer le composé $\text{F-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-F}$ (II), appelé acide bis-fluorosulfonylimide (FSIH) ou un sel dudit composé ($\text{F-SO}_2\text{-NM'-SO}_2\text{-F}$ où M' est un métal alcalin ou 30 alcalino-terreux). On peut encore employer un sel métallique ou organique dudit composé halogénosulfonyle de formule (II0). De manière également très préférée, on met en œuvre le procédé de l'invention en utilisant un composé halogénosulfonyle de formule (II0) $\text{X-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-CF}_3$ (X ayant la définition donnée ci-dessus, préférentiellement X est le chlore) de manière à préparer le 35 composé $\text{F-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-CF}_3$ (II).

Par ailleurs, on décrit ici également un mode de réalisation dans lequel le groupement R est une chaîne hydrocarbonée alkyle, une chaîne fluoroalkyle,

perfluoroalkyle ou fluoroalkényle, un groupe aromatique, un groupe alcényle ou un groupe nitrile. Lesdites chaînes alkyle et lesdits groupes aromatique et alcényle peuvent être substitués. Le terme "alkyle" couvre notamment une chaîne carbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée, pouvant contenir un ou
5 plusieurs hétéroatomes (N, O, S), pouvant contenir une ou plusieurs insaturations, et pouvant contenir un ou plusieurs substituants, sauf indication contraire. De préférence une telle chaîne, linéaire ou ramifiée, comprend de 1 à 15 atomes de carbone, et de préférence de 1 ou 2 à 10 atomes de carbone. Le
10 terme "aromatique" couvre notamment un radical aryle ou hétéroaryle monocyclique ou polycyclique comprenant des atomes de carbone et d'hydrogène. Le radical aryle ou hétéroaryle est de préférence un cycle aromatique de 5 à 6 chaînons comprenant par exemple 1, 2, 3, 4, ou 5 hétéroatomes choisis notamment parmi l'azote, le soufre et l'oxygène. Les
radicaux aryle ou hétéroaryle peuvent eux-mêmes porter un ou plusieurs
15 substituants par exemple choisis parmi le groupe halogène, hydroxy, trifluorométhyle, trifluorométhoxy, méthoxy, carboxy, aminé, oxo, nitro ou cyano. Des exemples de groupes aromatiques incluent sans y être limités, phényl, tolyl, anthracényle, fluorényle, indényle, azulényle, et naphthyle, les radicaux carbocycliques benzo-fusionnés tels que le 5,6,7,8-tétrahydronaphthyle. Un groupe aromatique
20 peut être substitué avec un ou plusieurs substituants ou non substitué. Selon une variante le groupe aromatique est un noyau monocyclique avec 6 atomes de carbone. Le groupe alcényle est typiquement un groupe hydrocarboné comprenant en position alpha de l'atome de soufre de la formule (I) ou de la
formule (II) une insaturation (C=C).

25

Toutefois, la réactivité des composés halogénosulfoxydes et halogénosulfonyles peut varier en fonction de la richesse en électron du groupe R'. Ainsi, l'hydrolyse des composés dans lesquels R' est un groupe aromatique est relativement lente. Au contraire, les réactifs dans lesquels le groupe X-SO- ou X-SO₂- est lié à un
30 atome d'azote, notamment les composés dans lesquels ledit atome d'azote est lié à un autre groupe -SO₂- ou -SO-, sont connus pour réagir violemment avec l'eau.

Conformément au procédé selon l'invention, la nature dudit sel apportant au moins ledit anion fluorure peut être de nature variée. De manière avantageuse, ledit sel est choisi parmi les fluorures métalliques, les fluorures d'onium et leurs mélanges.

5

Lesdits fluorures métalliques, avantageusement employés comme sels apportant des anions fluorures dans le procédé selon l'invention, sont préférentiellement des fluorures dans lesquels les cations métalliques appartiennent aux groupes IA, IIA et IIB de la classification périodique des éléments. A titre d'exemples de

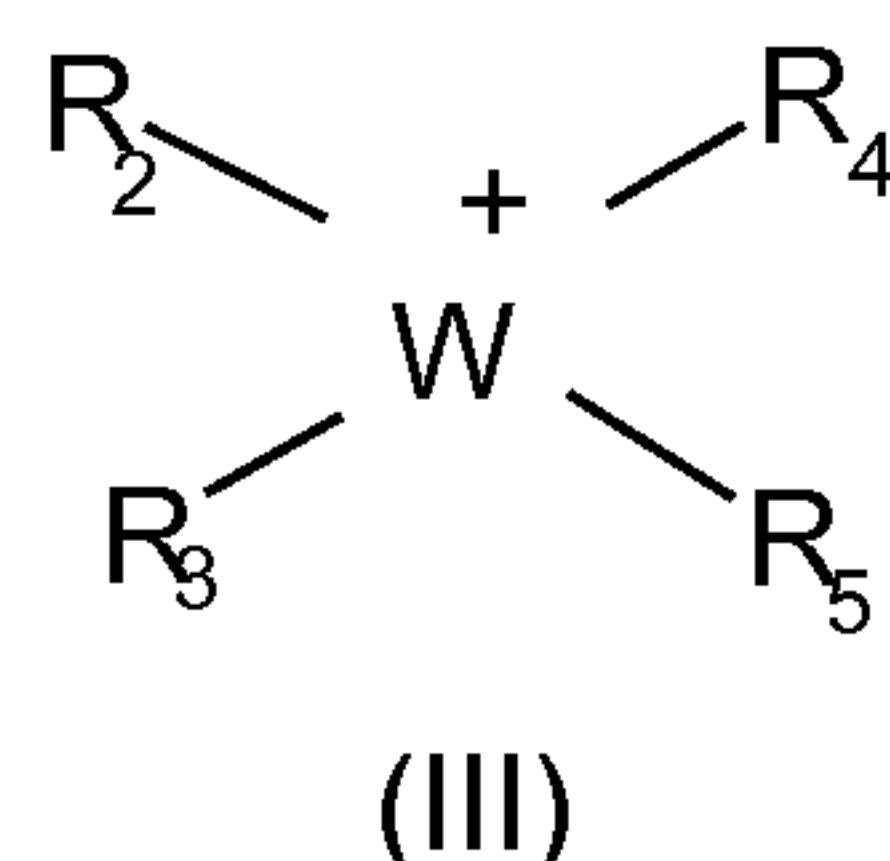
10 cations convenant pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement parmi les cations du groupe IA, le lithium, le sodium, le potassium et le césium, parmi les cations du groupe IIA, le magnésium et le calcium, et parmi les cations du groupe IIB, le zinc. Parmi les sels précités, on choisit de préférence le fluorure de potassium et le fluorure de sodium.

15 L'invention n'exclut pas la mise en œuvre de sels doubles tels que les fluorures doubles d'aluminium et de sodium ou potassium et les fluosilicates de sodium ou potassium.

Lesdits fluorures d'onium, avantageusement employés comme sels apportant

20 des anions fluorures dans le procédé selon l'invention, sont préférentiellement choisis parmi les fluorures d'ammonium, les fluorures de phosphonium, les fluorures d'imidazolium, les fluorures de guanidinium et les fluorures de pyridinium, pris seul ou en mélange.

25 Les fluorures d'ammonium et les fluorures de phosphonium sont des sels dont le cation répond en particulier à la formule (III) suivante :



30 dans laquelle :

- W représente N ou P,

- R₂, R₃, R₄, et R₅, identiques ou différents représentent :

. un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 16 atomes de carbone et éventuellement substitué par un ou plusieurs hétéroatomes ou

35 groupements phényle, hydroxyle, halogène, nitro, alkoxy ou

alkoxycarbonyle, les groupements alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

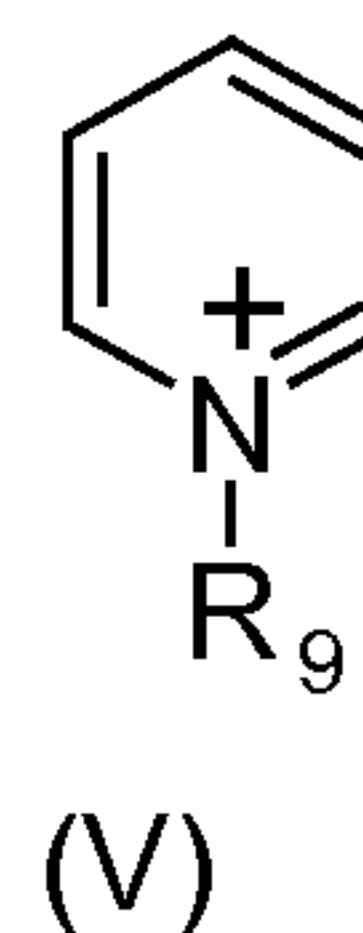
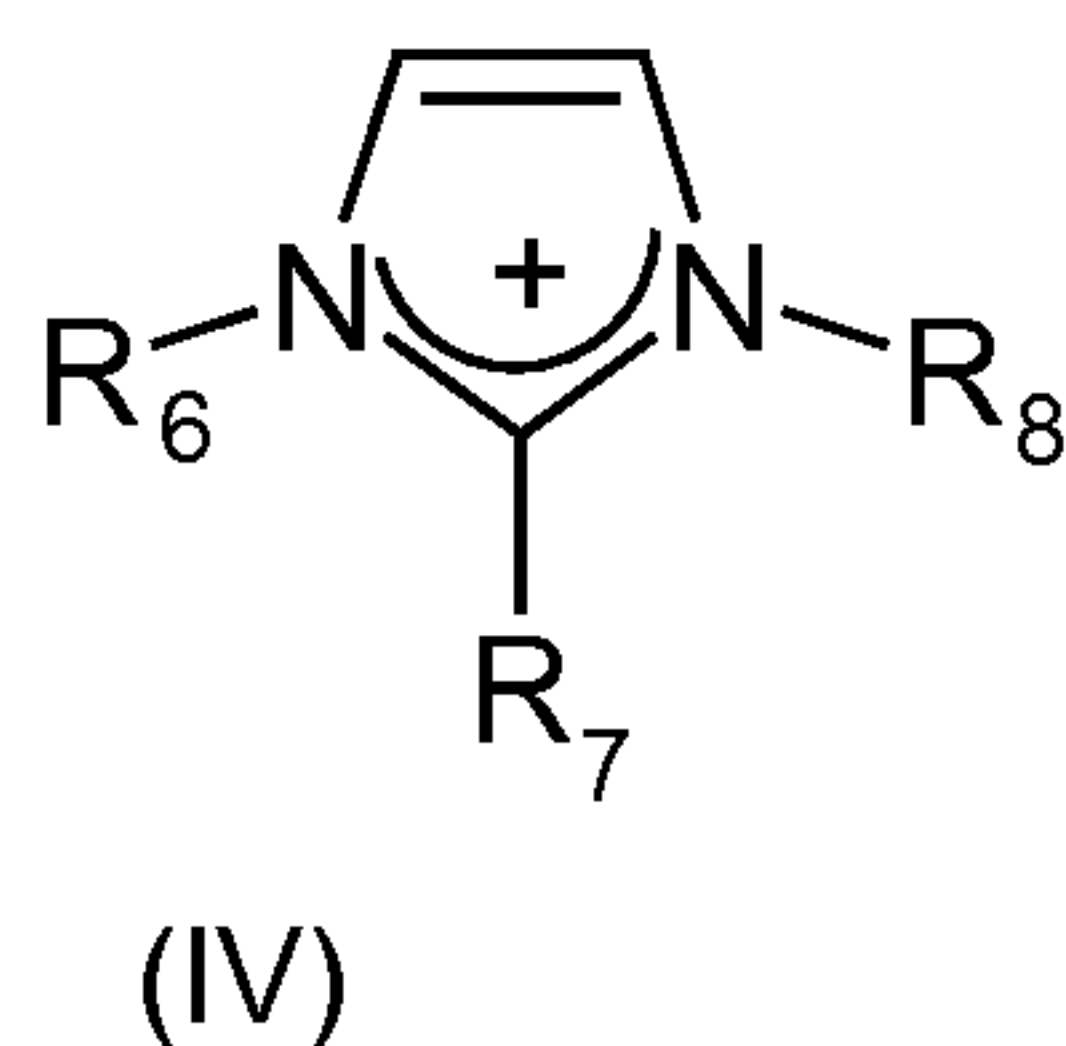
. un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 12 atomes de carbone ;

- 5 . un groupe aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy, alkoxycarbonyle, le groupe alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou halogène.

- Les fluorures d'ammonium et les fluorures de phosphonium, préférentiellement
 10 employés pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, présentent un cation qui répond à la formule (III) dans laquelle W est un atome d'azote ou de phosphore et R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 4 atomes de carbone et un groupe benzyle. A titre d'exemples plus spécifiques, on peut citer les fluorures de
 15 tétrabutylammonium, de méthyltri(n-butyl)ammonium, de N-méthyl-N,N,N-trioctylammonium, de triméthylphénylphosphonium, de tétrabutylphosphonium, de méthyltri(n-butyl)phosphonium, de méthyltri(isobutyl)phosphonium, de diisobutyl-n-octylméthylphosphonium. On choisit préférentiellement le fluorure de
 20 tétrabutylphosphonium (R₂ = R₃ = R₄ = R₅ = butyle et W = P).

Les fluorures d'imidazolium et les fluorures de pyridinium sont des sels apportant des anions fluorure et dont le cation répond respectivement à la formule (IV) ou la formule (V) ci-dessous :

25



dans lesquelles :

- 30 - le groupe R₆ représente un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - le groupe R₇ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

- le groupe R_8 représente un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- le groupe R_9 représente un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

5 Parmi les cations répondant aux formules (IV) et (V), les cations 1-alkyl-2,3-diméthylimidazolium (R_6 = alkyle en C_1 - C_{20} , R_7 = R_8 = méthyle), 1-alkyl-3-méthylimidazolium (R_6 = alkyle en C_1 - C_{20} , R_7 = H, R_8 = méthyle) et 1-alkylpyridinium (R_9 = alkyle en C_1 - C_6) sont préférés. Comme exemples plus spécifiques de fluorures d'imidazolium, on peut citer les fluorures de 1-alkyl-2,3-

10 diméthylimidazolium tels que le fluorure de 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium, de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium, de 1-hexyl-2,3-diméthylimidazolium ; le tétrafluoroborate de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium, de 1-hexyl-2,3-diméthylimidazolium ; les fluorures de 1-alkyl-3-méthylimidazolium tels que le fluorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, de 1-hexyl-3-méthylimidazolium, de 1-

15 octyl-3-méthylimidazolium, de 1-décyl-3-méthylimidazolium, de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium, de 1-tétradécyl-3-méthylimidazolium, de 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium, de 1-octadécyl-3-méthylimidazolium ; l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, de 1-hexyl-3-méthylimidazolium, de 1-octyl-3-méthylimidazolium ; le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, de 1-

20 hexyl-3-méthylimidazolium. Les fluorures d'imidazolium préférés sont l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium. Comme exemples plus spécifiques de fluorures de pyridinium, on peut citer les sels de 1-alkylpyridinium tels que le fluorure de 1-éthylpyridinium, de 1-butylpyridinium, de 1-hexylpyridinium ;

25 l'hexafluorophosphate de 1-butylpyridinium, de 1-hexylpyridinium ; le tétrafluoroborate de 1-butylpyridinium, de 1-hexylpyridinium.

Ledit composé halogénosulfoxyde de formule (I0) ou ledit composé halogénosulfonyle de formule (II0) employé comme réactif pour la mise en œuvre

30 du procédé selon l'invention se présente sous forme acide ou sous forme salifiée. Sous forme salifiée, on emploie avantageusement des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux ou encore des sels organiques sous forme de liquide ionique, en particulier les sels d'onium et plus particulièrement les sels d'ammonium (très préférentiellement un sel de tétrabutylammonium), de

35 phosphonium, d'imidazolium, de pyridinium, de guanidinium.

Conformément au procédé de l'invention, on opère la réaction de fluoration entre ledit composé de formule (I0) ou ledit composé de formule (II0) et le sel

apportant l'anion fluorure en présence d'eau. La quantité dudit sel dans l'eau est telle qu'elle représente de 1% poids, de préférence de 10% poids jusqu'à saturation de l'eau à la température de réaction. La réaction peut également être conduite en milieu hydro-organique, en particulier en utilisant un solvant organique polaire ou apolaire.

La réaction de fluoration est avantageusement mise en œuvre à une température comprise entre 20 et 160°C, de préférence entre 60 et 120°C. Elle est avantageusement conduite sous pression atmosphérique. Elle est conduite pendant une durée préférentiellement comprise entre quelques minutes et 20 heures, très préférentiellement entre 0,5 et 10 heures.

Selon le procédé de l'invention, le rapport molaire entre le nombre de mole dudit composé halogénosulfoxyde ou dudit composé halogénosulfoyle et le nombre de mole de sel exprimé en anion fluorure est compris entre 1 et 20 et de préférence entre 3 et 10.

Conformément au procédé de l'invention, la réaction de fluoration est conduite en milieu monophasique ou biphasique liquide/liquide.

Le procédé de 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. Un mode de réalisation préféré consiste à introduire ledit composé de formule (I0) ou (II0) sur un mélange formé de l'eau et dudit sel apportant au moins ledit anion fluorure. L'addition dudit composé de formule (I0) ou (II0) est préférentiellement effectuée une fois que ledit mélange aqueux a été chauffé à une température comprise dans la gamme précitée.

Le composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) obtenu à l'issue de la mise en œuvre de ladite réaction de fluoration se présente sous forme de molécule neutre ou bien sous forme salifiée. La forme salifiée est obtenue lorsque ledit composé halogénosulfoxyde ou ledit composé halogénosulfonyle possède un hydrogène acide dont le pKa dans l'eau est inférieur à 7. De manière préférée, on obtient ledit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) sous forme salifiée. Par exemple, dans la mise en œuvre du mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention consistant à employer l'acide bis-chlorosulfonylimide ou l'un de ses sels comme composé de formule (II0), on obtient à l'issue de la mise en œuvre de ladite réaction de fluoration un sel de l'acide bis-fluorosulfonylimide,

par exemple un sel de potassium (bis-fluorosulfonylimidure de potassium) lorsque ledit sel apportant ledit anion fluorure est le fluorure de potassium.

5 Le procédé de préparation dudit composé fluoré et soufré selon 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 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 austénitiques [Robert H. Perry et al, 15 *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 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 20 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 citer notamment les matériaux tels que PTFE (polytétrafluoroéthylène ou Teflon) ou 25 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.

30 Lorsque le composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) obtenu à l'issue de la mise en œuvre de ladite réaction de fluoration est immiscible dans le milieu réactionnel, en particulier lorsqu'il s'agit d'une molécule neutre ou d'un sel dudit composé immiscible dans le milieu réactionnel, par exemple un sel d'onium, ledit composé est isolé, purifié, éventuellement transformé selon des techniques 35 classiques connues de l'Homme du métier.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'au moins un sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) à partir du

procédé de préparation dudit composé de formule (I) ou (II) tel que décrit ci-dessus. Ledit sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) est préférentiellement un sel d'un métal alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs), un sel d'un métal alcalino-terreux, un sel d'un métal de transition ou un sel choisi parmi les lanthanides. De manière préférée, il s'agit d'un sel d'un métal alcalin, très préférentiellement d'un sel de lithium. En particulier, lorsque ledit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) est un sel de l'acide bis-fluorosulfonylimide, on prépare avantageusement le bis-fluorosulfonylimidure de lithium (LiFSI). Le procédé de préparation d'au moins dudit sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) selon l'invention comprend la préparation dudit composé de formule (I) ou (II) sous forme salifiée selon le procédé décrit ci-dessus suivie d'une étape d'extraction liquide/liquide puis de la mise en œuvre soit d'un enchaînement comprenant les étapes d'acidification, de récupération de l'acide obtenu et de neutralisation soit d'une réaction d'échange de cations.

Le procédé de préparation d'au moins dudit sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) selon l'invention est adapté lorsque ledit composé de formule (I) ou (II) obtenu à l'issue de ladite réaction de fluoration se trouve sous forme d'un sel miscible dans le milieu réactionnel aqueux. Ledit milieu réactionnel est soumis à une étape d'extraction liquide/liquide de manière à extraire ledit sel dudit composé de formule (I) ou (II) obtenu à l'issue de ladite réaction de fluoration. De manière plus précise, ledit milieu réactionnel est mis en contact avec un sel d'onium conduisant à la formation d'une phase organique comprenant le complexe résultant de la réaction dudit sel miscible dudit composé de formule (I) ou (II) obtenu à l'issue de ladite réaction de fluoration avec le sel d'onium et une phase aqueuse comprenant les différents sels en particulier celui résultant de la réaction du cation dudit sel miscible avec l'anion de l'onium.

Ledit sel d'onium avantageusement employé pour la mise en œuvre de l'extraction liquide/liquide est préférentiellement choisi parmi les sels d'ammonium, les sels de phosphonium, les sels d'imidazolium, les sels de guanidinium et les sels de pyridinium, pris seul ou en mélange. Les formules de ces sels ont été précisées plus haut dans la présente description.

Ladite étape d'extraction liquide/liquide est mise en œuvre en présence d'un solvant organique, préférentiellement un solvant organique halogéné, par exemple le dichlorométhane ou le dichloroéthane. Elle est conduite à une température comprise entre 10 et 100°C, préférentiellement entre 20 et 40°C.

Ladite étape d'extraction liquide/liquide a déjà été décrite dans la demande de brevet FR 2.933.693.

5 Ledit complexe obtenu est présent dans la phase organique et on procède à une séparation des phases aqueuse et organique, notamment par décantation, de manière à récupérer un liquide ionique dudit composé de formule (I) ou (II).

10 Selon un premier mode de réalisation du procédé de préparation dudit sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) selon l'invention, on procède à l'acidification dudit complexe obtenu dans ladite phase organique de manière à en libérer la fonction acide. Ladite étape d'acidification est opérée au moyen d'un traitement à l'aide d'un acide de Brönstedt fort, par exemple l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfonique ou l'acide nitrique. La stoechiométrie en protons apportés par l'acide par rapport audit complexe
15 varie de 1 à 10 équivalents molaires, de préférence de 1 à 4 équivalents molaires. L'acidification est préférentiellement conduite à une température comprise entre 10 et 50°C.

A l'issue de ladite étape d'acidification, ledit composé de formule (I) ou (II) se trouve sous forme acide dans la phase organique. Il est récupéré selon des
20 techniques classiques connues de l'homme du métier, en particulier par distillation ou par extraction. Ledit composé de formule (I) ou (II) sous forme acide est très préférentiellement récupéré par distillation. Le solvant organique employé pour la mise en œuvre de l'étape d'extraction liquide/liquide, préalable à l'étape de décantation, est d'abord distillé à pression atmosphérique, puis ledit
25 composé de formule (I) ou (II) sous forme acide est distillé sous pression réduite. La mise en œuvre de ladite étape de distillation est avantageuse car elle permet d'atteindre ledit composé avec la haute pureté requise pour les applications électroniques. Ledit composé de formule (I) ou (II) sous forme acide ainsi obtenu sous forme purifiée est mis en solution dans un solvant organique pour être
30 soumis à une étape de neutralisation. Ledit solvant organique est préférentiellement un solvant aliphatique chloré ou un solvant aromatique. En particulier, il s'agit du dichlorométhane ou du dichloroéthane. La neutralisation est réalisée par traitement avec un hydroxyde métallique, un chlorure métallique ou un hydruire métallique, le cation métallique associé à l'anion hydroxyde étant
35 un cation monovalent ou divalent, de préférence le cation lithium. De manière préférée, la neutralisation est réalisée en présence d'hydroxyde de lithium ou de chlorure de lithium. La neutralisation est conduite à une température comprise entre 10 et 100°C, de préférence entre 10 et 40°C. Ladite étape de neutralisation

est aisée à mettre en œuvre. De manière avantageuse, ledit composé de formule (I) ou (II) sous forme acide obtenu après distillation est mis en solution dans un solvant organique puis une solution aqueuse d'hydroxyde, de chlorure ou d'hydruire métallique est ajoutée. Les phases organique et aqueuse sont
5 séparées par décantation ou filtration et la phase organique est évaporée. On récupère avantageusement le sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) à partir de la phase aqueuse.

Selon un deuxième mode de réalisation du procédé de préparation dudit sel dudit
10 composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) selon l'invention, on procède à une réaction d'échange de cations sur le complexe obtenu après ladite étape de décantation explicitée plus haut dans la présente description. Ladite réaction d'échange de cations est opérée par la mise en contact de la phase organique comprenant ledit complexe avec une solution aqueuse d'hydroxyde métallique ou
15 d'halogénure métallique, le cation métallique associé à l'anion hydroxyde ou halogénure étant monovalent ou divalent. De manière préférée, ledit hydroxyde métallique est l'hydroxyde de lithium. La stoechiométrie en cation métallique par rapport audit complexe est comprise entre 0,5 et 5 équivalents molaires, de préférence entre 1 et 2. Ladite réaction d'échange est conduite à une
20 température comprise entre 10 et 100°C, de préférence entre 10 et 40°C. En fin de réaction, les phases organique et aqueuse sont séparées par décantation. La phase organique est évaporée et ledit sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) obtenu à partir de la phase aqueuse est préférentiellement séché sous vide.

25 Un autre objet de la présente invention est l'utilisation dudit composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) ou d'un sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) préparés selon les procédés décrits ci-dessus comme sels d'électrolyte, comme précurseurs d'agent anti-statique ou encore comme
30 précurseurs de tensio-actif. En particulier, ledit composé de formule (I) ou (II) ou ses 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 tant
35 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.

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention. Ces exemples sont donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif.

5 Exemples 1 à 5 :

Dans un réacteur en verre, une solution de fluorure de potassium en solution aqueuse est portée à la température de réaction. Le bis-chlorosulfonylimide, noté CSIH, (10 grammes, 47 mmoles) est additionné en 30 secondes et l'agitation est maintenue pendant 2 heures à la température de réaction. Le milieu réactionnel est dilué dans l'eau pour l'analyse effectuée par RMN ¹⁹F afin de calculer le rendement en bis-fluorosulfonylimidure de potassium (FSIK).

Le tableau suivant rassemble les conditions opératoires utilisées et les résultats obtenus :

Exemple n°	Stoechiométrie KF (équivalents)	Rapport molaire H2O / KF	Température (°C)	Conversion CSIH (%)	Rendement FSIK (%)
1	10	2,8	100	100%	38%
2	10	2,7	75	100%	51%
3	10	2,3	50	100%	65%
4	15	2,4	50	100%	60%
5	20,8	2,5	50	100%	65%

Exemple 6 (comparatif) : fluoration par le fluorure de zinc en milieu organique

Le fluorure de zinc (5,1g ; 49 mmoles) est mis en solution dans 90 grammes de valéronitrile. Le bis-chlorosulfonylimide est ensuite ajouté et l'agitation est maintenue 24 heures à température ambiante. Une analyse RMN montre une conversion du bis-chlorosulfonylimide de 100%, et le rendement en sel de zinc du bis-fluorosulfonylimide est de 12%.

Exemple 7 :

Dans un réacteur en verre, une solution de fluorure de potassium (27 g, 0,46 moles) en solution aqueuse (23 g d'eau) est portée à la température de 100°C. Le bis-chlorosulfonylimidure de potassium, noté CSIK, (11,8 grammes, 46 mmoles) est additionné en 30 secondes et l'agitation est maintenue pendant 2 heures à cette température de réaction. Le milieu réactionnel est dilué dans l'eau et ramené à température ambiante. L'analyse RMN ¹⁹F indique que le rendement obtenu en bis-fluorosulfonylimidure de potassium (FSIK) est de 69%.

Exemple 8 :

- 5 A une solution de fluorure de potassium (27 g, 0,46 moles) dans l'eau (23 g) porté à la température de 120°C est ajouté le bis-chlorosulfonylimidure de *N,N,N*-tri-*n*-octyl-*N*-méthyl ammonium (27 g; 46 mmoles). Le milieu est laissé sous agitation pendant deux heures. Après retour à température ambiante, l'analyse RMN ¹⁹F indique que le rendement de bis-fluorosulfonylimidure *N,N,N*-tri-*n*-octyl-*N*-méthyl ammonium est de 49%.

Exemple 9 :

- 10 A une solution de fluorure de potassium (27 g, 0,46 moles) dans l'eau (23 g) porté à la température de 120°C est ajouté le bis-chlorosulfonylimidure de potassium (10 g; 46 mmoles). Le milieu est laissé sous agitation pendant 30 minutes. Après retour à température ambiante, l'analyse RMN ¹⁹F indique que le rendement de bis-fluorosulfonylimidure de potassium est de 76%.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) comprenant la réaction, en présence d'eau, d'au moins un sel apportant un anion fluorure et d'au moins un composé halogénosulfoxyde de formule X-SO-R' (I0) respectivement d'un composé halogénosulfonyle de formule X-SO₂-R' (II0), où X est un atome d'halogène différent du fluor et R et R' sont chacun un groupement lié par une liaison covalente à l'atome de soufre, ladite liaison liant ledit atome de soufre avec un atome d'azote.
2. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) selon la revendication 1 dans lequel le groupement R est choisi dans le groupe constitué par :
 - un groupement -NHSO₂F,
 - un groupement -NHSOF,
 - un groupement -NM'SO₂F,
 - un groupement -NM'SOF,
 - un groupement -NR₁R₁₀,
 - un groupement -NHSO₂R₁,
 - un groupement -NHSOR₁,
 - un groupement -NHCOR₁
 où M' est un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un ion onium, et R₁ et R₁₀, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée ayant de 1 à 15 atomes de carbone, une chaîne fluoroalkyle, perfluoroalkyle ou fluoroalkényle ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un groupement aromatique.
3. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel on utilise un composé halogénosulfonyle de formule (II0) X-SO₂-NH-SO₂-X de manière à préparer le composé F-SO₂-NH-SO₂-F (II).
4. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel on utilise un composé halogénosulfonyle de formule (II0) X-SO₂-NH-SO₂-CF₃ de manière à préparer le composé F-SO₂-NH-SO₂-CF₃ (II).

5. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit sel apportant un anion fluorure est choisi parmi les fluorures métalliques, les fluorures d'onium et leurs mélanges.

5

6. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) selon la revendication 4 dans lequel ledit sel apportant un anion fluorure est le fluorure de potassium.

10 7. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ledit composé halogénosulfoxyde de formule (I0) ou ledit composé halogénosulfonyle de formule (II0) se présente sous forme acide.

15 8. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ledit composé halogénosulfoxyde de formule (I0) ou ledit composé halogénosulfonyle de formule (II0) se présente sous forme salifiée, de préférence sous forme de sel de métal alcalin, de sel de métal alcalino-terreux
20 ou de sel d'onium.

9. Procédé de préparation d'un composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel on obtient ledit composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) sous
25 forme salifiée, de préférence sous la forme d'un sel de potassium.

10. Procédé de préparation d'au moins un sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) comprenant la préparation dudit composé de formule (I) ou (II) sous forme salifiée selon le procédé tel que défini dans les
30 revendications 1 à 9 suivie d'une étape d'extraction liquide/liquide puis de la mise en œuvre d'un enchaînement comprenant les étapes d'acidification, de récupération de l'acide obtenu et de neutralisation.

11. Procédé de préparation d'au moins un sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) comprenant la préparation dudit composé de formule (I) ou (II) sous forme salifiée selon le procédé tel que défini dans les
35 revendications 1 à 9 suivie d'une étape d'extraction liquide/liquide puis de la mise en œuvre d'une réaction d'échange de cations.

12. Procédé de préparation d'au moins un sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) selon la revendication 10 ou la revendication 11 dans lequel ledit sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) est un sel d'un métal alcalin, un sel d'un métal alcalino-terreux, un sel d'un métal de transition ou un sel choisi parmi les lanthanides.
13. Procédé de préparation d'au moins un sel dudit composé fluoré et soufré de formule (I) ou (II) selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel on prépare le bis-fluorosulfonylimidure de lithium.
14. Utilisation du composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) préparé selon le procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 9 ou d'un sel dudit composé fluoré et soufré de formule F-SO-R (I) ou F-SO₂-R (II) préparé selon l'une des revendications 10 à 13 comme sels électrolyte, comme précurseurs d'agent anti-statique ou encore comme précurseurs de tensio-actif.