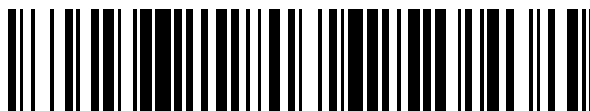


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 684**

51 Int. Cl.:

**C07C 309/80** (2006.01)  
**C07C 309/81** (2006.01)  
**C07C 303/02** (2006.01)  
**C07C 303/38** (2006.01)  
**C07C 309/06** (2006.01)  
**C07C 311/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2014 PCT/EP2014/064183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15001020**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2014 E 14736745 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3016933**

54 Título: **Procedimiento no electroquímico de fluoración de compuestos halogenuros de sulfonilo**

30 Prioridad:

**04.07.2013 FR 1301593**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**24.06.2019**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)  
25, rue de Clichy  
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**METZ, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 717 684 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento no electroquímico de fluoración de compuestos halogenuros de sulfonilo

5 La presente invención se refiere al campo de la fluoración de compuestos halogenados, generalmente de compuestos clorados, que llevan una función  $-\text{SO}_2\text{X}$  en la que X es un halógeno diferente del flúor. La invención tiene especialmente por objeto la preparación de compuestos de tipo fluoruro de sulfonilo tales como los fluoruros de alquilsulfonilo o los fluoruros de bencilsulfonilo. Más precisamente, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de fluoruro de trifluorometano sulfonilo ( $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ).

10 Los compuestos fluoruros de sulfonilo son unos intermediarios particularmente interesantes para la síntesis de compuestos sulfonimidados y de compuestos que llevan una función ácido sulfónico que son unos productos de alto valor añadido.

15 Se conoce la preparación de los compuestos de tipo fluoruro de sulfonilo y en particular el fluoruro de trifluorometano sulfonilo por electrofluoración del fluoruro de mesilo  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  (US 4,927,962) o por fluoración de un trifluorosulfonato de un catión monovalente. La patente DE 936 090 describe que un halogenuro de  $\beta,\beta,\beta$ -tricloro-etano sulfonilo podía sufrir una reacción de intercambio cloro/flúor por reacción con HF en presencia de pentacloruro de antimonio. La patente US 2,276,097 describe por supuesto la preparación de fluoruros de sulfonilo clorados a partir de cloruros de sulfonilo clorados. Además, la publicación científica de A. Y. Il'chenko («Tetrahetero-substituted methanes with a carbon-halogen bond», 1 de enero de 2005, en SCIENCE OF SYNTHESIS, HOUBEN-WEYL 18, Compounds with Four and Three Carbon-Heteroatom Bonds, páginas 1135 - 1201) hace un inventario de los conocimientos sobre los compuestos tetrahalogenuro de carbono. Estos procedimientos anteriores, incluso si conducen a rendimientos satisfactorios, sufren una realización compleja y onerosa (caso de la electrofluoración) y/o que necesitan la utilización de etapas que hacen intervenir unos disolventes CMR (cancerígeno, mutagénico y reprotóxico), en particular la DMF.

25 Un objetivo de la invención es por lo tanto proporcionar un procedimiento de preparación de compuestos fluoruros de sulfonilo que permite librarse de los inconvenientes de los procedimientos del estado de la técnica. En particular, un objetivo de la invención es proponer un procedimiento simplificado de preparación de compuestos de tipo fluoruro de sulfonilo, más limpio en términos de toxicidad de los agentes químicos implicados y más económico. El procedimiento de la invención es un procedimiento no electroquímico. Otros objetivos aparecerán también a la lectura de la invención siguiente.

35 La presente invención tiene por objeto un procedimiento no electroquímico de preparación de un compuesto fluorado de fórmula (I) que comprende al menos una función  $-\text{SO}_2\text{F}$  caracterizado por que el compuesto de fórmula (I) se prepara por reacción de un compuesto de fórmula (II) con al menos un agente de fluoración seleccionado entre el ácido fluorhídrico y un fluoruro iónico de un catión monovalente o divalente:

40  $\text{R-SO}_2\text{F}$  (I)

en la que R se selecciona entre los grupos R1, R2 y R3 siguientes:

45  $\text{R1} = -\text{C}_n\text{H}_a\text{F}_b$  con  $n=1$ ,  $a+b = 3$ ,  $b \geq 1$ ; preferentemente:  $n=1$ ,  $a = 0$ ,  $b = 3$

$\text{R2} = -\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z-\text{SO}_2\text{F}$  con  $x = 1$ ,  $y+z = 2$  y  $z \geq 1$ ;

$\text{R3} = \Phi-\text{C}_c\text{H}_h\text{F}_f$  con  $c = 1$ ;  $h+f = 2$  y  $f \geq 1$ ; designando  $\Phi$  un grupo fenilo;

50  $\text{R}'-\text{SO}_2\text{X}$  (II)

en la que R' se selecciona entre los grupos R'1, R'2 y R'3 siguientes:

55  $\text{R}'1 = -\text{C}_n\text{H}_a\text{X}_b$  con  $n=1$ ,  $a+b = 3$ ,  $b \geq 1$ ;

$\text{R}'2 = -\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_z-\text{SO}_2\text{X}$  con  $x = 1$ ,  $y+z = 2$  y  $z \geq 1$ ;

$\text{R}'3 = \Phi-\text{C}_c\text{H}_h\text{X}_f$  con  $c = 1$ ;  $h+f = 2$  y  $f \geq 1$ ; designando  $\Phi$  un grupo fenilo,

60 siendo X un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro y el bromo.

El procedimiento de preparación según la invención es un procedimiento de fluoración no electroquímica. Los procedimientos de electrofluoración son por lo tanto excluidos de la invención.

65 De manera preferida, los radicales R1 y R'1 son perhalogenados, de manera que  $b = 3$  y  $a = 0$ . El grupo fenilo  $\phi$  presente en los radicales R3 y R'3 puede sustituirse con uno o varios grupos hidroxilos, alquilos, alcoholes, tioles,

amidas, halógenos y/o con un grupo  $-C_xH_yX_z-SO_2X$  con  $x = 1-10$ ,  $y+z = 2x$  y  $z \geq 1$ , siendo X un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro y el bromo.

5 De manera muy preferida, el radical R del compuesto (I) preparado según el procedimiento de la invención es el radical R1 en el que  $n = 1$ ,  $a = 0$  y  $b = 3$ , o  $n = 1$ ,  $a = 1$ ,  $b = 2$  o también  $n = 1$ ,  $a = 2$  y  $b = 1$ . Se preparan así respectivamente los compuestos de fórmula  $CF_3SO_2F$ ,  $CHF_2SO_2F$  y  $CH_2FSO_2F$  a partir de los compuestos de fórmula (II) que tienen respectivamente por fórmula  $CX_3SO_2X$  ( $n = 1$ ,  $a = 0$  y  $b = 3$  en R'1),  $CHX_2SO_2X$  ( $n = 1$ ,  $a = 1$ ,  $b = 2$  en R'1) y  $CH_2XSO_2X$  ( $n = 1$ ,  $a = 2$  y  $b = 1$  en R'1), en los que X es el bromo o el cloro, preferiblemente el cloro.

10 Por otro lado, se describe un procedimiento no electroquímico de preparación de un compuesto fluorado de fórmula  $SO_2F_2$ , caracterizado por que este compuesto se prepara por reacción de un compuesto de fórmula  $SO_2X_2$  con al menos un agente de fluoración seleccionado entre el ácido fluorhídrico y un fluoruro iónico de un catión monovalente o divalente, siendo X un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro y el bromo.

15 El procedimiento según la invención se puede realizar en fase gaseosa o en fase líquida. De manera preferida, dicho procedimiento se realiza en fase gaseosa.

20 Según el modo preferido de realización del procedimiento de la invención según el cual se efectúa en una fase gaseosa, el agente de fluoración empleado para reaccionar con el compuesto de fórmula (II) es el ácido fluorhídrico.

El procedimiento de preparación según la invención, llevado a cabo en fase gaseosa en presencia de ácido fluorhídrico, utiliza al menos un catalizador de fluoración. Dicho catalizador de fluoración, utilizado en el procedimiento de fluoración en fase gaseosa, se selecciona especialmente entre los catalizadores que comprenden, o que consisten en, cromo, zinc, níquel, mezcla de cromo y zinc o una mezcla de cromo y de níquel.

25 El catalizador de fluoración puede ser en particular un catalizador a base de cromo. El catalizador utilizado es un óxido de cromo másico (es decir un catalizador que comprende sólo el elemento metálico y el oxígeno) o comprende preferiblemente unos óxidos, unos halogenuros, unos oxihalogenuros o sales minerales de cromo, eventualmente dopado por un elemento metálico tal como, por ejemplo, el níquel, el cobalto, el magnesio y el zinc). Se trata preferentemente de un óxido de cromo, de un fluoruro de cromo o de un oxifluoruro de cromo que puede eventualmente doparse por un elemento metálico, por ejemplo el níquel o el zinc.

30 El catalizador de fluoración puede sufrir una activación por un tratamiento térmico. En particular, la activación puede tener lugar durante el procedimiento de fluoración. La temperatura se selecciona ventajosamente entre 100 y 400°C, preferentemente entre 200 y 300°C.

35 Se utiliza en particular el cromo en forma de óxidos bajo diferentes grados de oxidación y/o en forma de hidróxidos en forma de polvo o de gel.

40 Es posible utilizar un óxido de cromo (III) activado, preparado por ejemplo por precipitación de sales de cromo (III) hidrosolubles, como por ejemplo los cloruros, nitratos, acetatos, sulfatos con la ayuda de una solución acuosa de hidróxido de amonio o con la ayuda de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, preferentemente el sodio o el potasio. El precipitado se seca a aproximadamente 110°C y se calcina a una temperatura inferior a 700°C, preferentemente comprendida entre 200 y 600°C. Se entiende por cromo (III) el cromo al estado de oxidación (III).

45 El óxido de cromo anhidro puede obtenerse por calcinación de sales de cromos inorgánicos como el cromato de amonio o el nitrato de cromo o por calcinación de sales de cromo orgánicas como, por ejemplo, los oxalatos o formiatos de cromo a una temperatura comprendida entre 200 y 500°C, preferentemente entre 250 y 450°C, y de manera aún más preferida entre 250 y 400°C, bajo atmósfera de nitrógeno.

50 El catalizador de fluoración puede también ser un catalizador de tipo Cr-Ni, con una valencia del cromo comprendida entre 2 y 6 y la del níquel comprendida entre 0 y 2, representando la cantidad de níquel expresado en porcentaje atómico del 0,1 al 50%. Un modo de preparación de este catalizador consiste en realizar una descomposición térmica, separadamente o en mezcla de una o varias sales orgánicas del cromo (por ejemplo oxalato) y de una sal o varias sales del níquel (por ejemplo oxalato), puesta en forma de la mezcla. La descomposición térmica tiene lugar generalmente entre 200 y 600°C, bajo atmósfera de gas inerte, por ejemplo el nitrógeno.

55 La puesta en forma del catalizador obtenido puede hacerse, en condiciones no oxidantes, por ejemplo por extrusión, y después el producto puesto en forma se seca alrededor de 80-150°C, después se calcina a 200-600°C, bajo atmósfera inerte.

60 También puede utilizarse un catalizador de tipo Cr-Mg. Se puede obtener especialmente mediante una mezcla de una sal de cromo (por ejemplo nitrato) en solución con un óxido o hidróxido de magnesio y secado prolongado entre 12 y 24 horas, por ejemplo a 100°C.

65 El catalizador de fluoración puede también ser un catalizador a base de cromo y de zinc. El catalizador utilizado es

un zinc másico o comprende preferentemente unos óxidos, unos halogenuros, unos oxihalogenuros o unas sales minerales de zinc, eventualmente dopado por un elemento metálico tal como, por ejemplo, el níquel, el cobalto o el magnesio.

5 El catalizador de fluoración puede también ser un catalizador a base de níquel. El catalizador utilizado es un níquel másico o comprende preferentemente unos óxidos, unos halogenuros, unos oxihalogenuros o unas sales minerales de níquel, eventualmente dopado por un elemento metálico tal como, por ejemplo, el zinc, el cobalto o el magnesio.

10 En el catalizador de fluoración de la invención, la fase activa puede aportarse en una forma finalmente dividida o bien puesta en forma o depositada sobre un soporte. Como ejemplos de soportes, se puede mencionar la sílice, la alúmina, la alúmina parcial o totalmente fluorada, la zirconia, el óxido de titanio. Preferentemente, el catalizador se deposita sobre un soporte a razón del 0,2 al 15% del peso del catalizador. Los catalizadores soportados se preparan según unos procedimientos bien conocidos por el experto en la materia, y especialmente por impregnación o co-impregnación con humedad incipiente sobre el soporte de precursores metálicos disueltos en un volumen adaptado de agua.

15 Los catalizadores pueden presentarse en diferentes formas en el procedimiento de la invención: polvo, productos puestos en forma tales como granulados (por ejemplo extruidos o bolas), pastillas, que son obtenidos por extrusión, formación de pastillas, moldeado, compactado o cualquier otro tipo de procedimiento conocido. En la práctica, en el plano industrial, son las formas de granulados o de bolas las que presentan más ventajas, tanto en el plano de la eficacia como en el plano de la comodidad de realización.

20 Conforme al modo de realización utilizado en fase gaseosa en presencia de ácido fluorhídrico, la relación entre el ácido fluorhídrico y el compuesto de fórmula (II) puede variar ampliamente. Generalmente, la cantidad del ácido fluorhídrico es excedentario. Así, la relación entre el número de moles de ácido fluorhídrico y el número de moles de compuesto halogenado de fórmula (II) varía lo más frecuentemente entre 1 y 30. Se selecciona ventajosamente entre 6 y 12.

25 El procedimiento de la invención, utilizado en fase gaseosa, se realiza a una temperatura elevada, por regla general superior a 50°C. Se recomienda trabajar a temperaturas comprendidas entre 50°C y 400°C, preferentemente comprendidas entre 100°C y 300°C.

30 Por razones de simplicidad, se realiza el procedimiento de la invención bajo presión atmosférica. Sin embargo, es también posible trabajar bajo presiones más bajas o más elevadas.

35 Desde un punto de vista práctico, el procedimiento de la invención, utilizado en fase gaseosa, puede ser llevado a cabo en discontinuo o en continuo.

40 De manera general, se empieza por efectuar la mezcla de una manera cualquiera, del compuesto halogenado de fórmula (II) y del ácido fluorhídrico. Así, se pueden mezclar dichos reactivos, en una zona de mezcla, y después enviar la mezcla obtenida sobre el lecho catalítico.

45 Cuando se realiza el procedimiento en discontinuo, la cantidad de catalizador de fluoración utilizado, expresada en peso de catalizador por peso del compuesto halogenado de fórmula (II) puede variar, por ejemplo, entre el 0,1 y el 20%, preferentemente entre el 0,5 y el 5%.

50 La otra variante de la invención consiste en llevar a cabo la reacción en continuo, en un reactor tubular o multitubular que comprende el catalizador sólido dispuesto en lecho fijo. La cantidad de catalizador de fluoración utilizado, expresada en peso de catalizador por peso del compuesto halogenado de fórmula (II) es preferiblemente inferior al 0,1% en peso.

55 El compuesto halogenado de fórmula (II) y el ácido fluorhídrico pueden introducirse separadamente o en mezcla en el reactor. Como se ha mencionado anteriormente, se pueden mezclar en una zona de mezcla, después enviar la mezcla obtenida sobre el lecho catalítico.

La mezcla de reacción atraviesa el lecho catalítico, preferentemente de abajo a arriba.

60 El tiempo de contacto, que se define como la relación entre el volumen aparente de catalizador y el caudal del flujo gaseoso, puede variar ampliamente, y está lo más frecuentemente comprendido entre 0,2 y 100 segundos. El tiempo de contacto se selecciona preferentemente entre 5 y 50 segundos.

El peso de sustrato utilizado por peso de catalizador y por hora varía generalmente entre 0,01 h<sup>-1</sup> y 2 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 0,05 h<sup>-1</sup> y 0,5 h<sup>-1</sup>.

65 Al final de la reacción, se recupera una fase gaseosa que comprende el ácido fluorhídrico en exceso, el ácido clorhídrico formado por la reacción, y eventualmente el compuesto fluorado de fórmula (I) en función de su punto de

ebullición. Dicho compuesto de fórmula (I), si presenta un punto de ebullición elevado, se encuentra en fase líquida por condensación. De manera preferida, dicho compuesto de fórmula (I) está presente en la fase gaseosa, en particular cuando se trata del fluoruro de trifluorometano sulfonilo.

5 El compuesto de fórmula (I) se recupera a partir de la mezcla de reacción según todas las técnicas clásicas conocidas por el experto en la materia. Por ejemplo, el flujo gaseoso que comprende el compuesto de fórmula (I) se pone en contacto con agua en la que HF y HCl son absorbidos. Dicho compuesto de fórmula (I) se recupera fácil y preferiblemente en forma líquida por condensación.

10 Según otro modo preferido de realización del procedimiento de la invención según el cual se utiliza en fase líquida, el agente de fluoración empleado para reaccionar con el compuesto de fórmula (II) es el ácido fluorhídrico o al menos un fluoruro iónico de un catión monovalente o divalente.

15 Conforme al modo de realización según el cual el procedimiento de la invención se utiliza en fase líquida en presencia de ácido fluorhídrico, dicho procedimiento se lleva a cabo mediante un catalizador de fluoración a base de antimonio. En particular, dicho catalizador se selecciona entre los fluoruros de antimonio  $SbF_3$ ,  $SbF_4Cl$  y  $SbF_5$ , solo o en mezcla. De manera preferida, dicho catalizador consiste esencialmente en la especie  $SbF_5$  o es una mezcla de las especies  $SbF_3$  y  $SbF_5$ . Dicho catalizador puede ser másico o soportado en un soporte tal como el negro de carbono, el grafito, la alúmina o una alúmina fluorada. La cantidad de catalizador de fluoración utilizado, expresada en peso de catalizador por peso de compuesto halogenado de fórmula (II) es preferiblemente inferior, comprendida entre el 0,01 y el 10% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 5% en peso.

20 El procedimiento de fluoración según la invención, utilizado en fase líquida, puede realizarse en discontinuo o en continuo. Se realiza en presencia de uno o varios disolventes, en particular un exceso de ácido fluorhídrico.

25 La realización en fase líquida del procedimiento de preparación según la invención, en presencia de ácido fluorhídrico, se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 300°C, preferentemente entre 50 y 150°C. Esta realización se efectúa bajo presión autógena. La relación entre el número de moles de ácido fluorhídrico y el número de moles de compuesto halogenado de fórmula (II) varía lo más frecuentemente entre 1 y 20. Está ventajosamente seleccionada entre 3 y 10.

30 Conforme al modo de realización según el cual el procedimiento de la invención se realiza en fase líquida en presencia de un fluoruro iónico de un catión monovalente o divalente, dicho fluoruro iónico monovalente puede ser un fluoruro alcalino o un fluoruro de un catión onio y dicho fluoruro iónico de un catión divalente es preferiblemente un fluoruro alcalinotérreo o un fluoruro de un catión que pertenece al grupo IIB de la clasificación periódica de los elementos. Sometiendo el compuesto de fórmula (II) a una reacción de intercambio entre dicho o dichos átomos de halógeno X presente en dicho compuesto de fórmula (II) (siendo X diferente del flúor) y el flúor introducido por el fluoruro iónico, se prepara el compuesto de fórmula (I).

35 De manera preferida, dicho fluoruro iónico de un catión monovalente es tal que dicho catión monovalente es un catión alcalino seleccionado entre el litio, el sodio, el potasio y el cesio. Muy preferiblemente, se trata del potasio. Dicho fluoruro iónico de un catión monovalente puede también ser un fluoruro de un catión onio, es decir un fluoruro de amonio en el que el catión responde a la fórmula  $N(R_4R_5R_6R_7)^+$  o un fluoruro de fosfonio en el que el catión responde a la fórmula  $P(R_4R_5R_6R_7)^+$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$ , idénticos o diferentes, se seleccionan entre un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y un grupo bencilo.

40 A título de ejemplos más específicos, se pueden citar los fluoruros de tetrabutilaminio, de metiltri(n-butil)amonio, de N-metil-N,N,N-trioctilamonio, de trimetilfenilfosfonio, de tetrabutilfosfonio, de metiltri(n-butil)fosfonio, de metiltri(isobutil)fosfonio, de diisobutil-n-octilmetilfosfonio. Se selecciona preferiblemente el fluoruro de tetrabutilamonio y el fluoruro de tetrabutilfosfonio.

45 De manera preferida, dicho fluoruro iónico de un catión divalente es tal que dicho catión es un catión alcalinotérreo seleccionado entre, preferiblemente, el magnesio y el calcio o un catión que pertenece al grupo IIB de la clasificación periódica de los elementos, preferiblemente el zinc.

50 Conforme al procedimiento de la invención realizado en fase líquida, es ventajoso utilizar una mezcla de fluoruros iónicos tales como se han definido anteriormente. En particular, es ventajoso utilizar una mezcla de fluoruros de cationes monovalentes, y muy preferiblemente una mezcla de un fluoruro de potasio o de un fluoruro de onio tal como se ha definido anteriormente.

55 La cantidad de fluoruro iónico (monovalente y/o divalente) utilizada con respecto a la cantidad de compuesto de fórmula (II) es preferentemente superior a la estequiometría. La relación del número de moles fluoruro al número de átomos de halógeno a intercambiar del compuesto (II) está ventajosamente comprendida entre 1 y 20, preferentemente 4 a 10.

60

65

El procedimiento según la invención efectuado en fase líquida se realiza en medio acuoso, en medio hidro-orgánico o en medio orgánico.

El disolvente orgánico presente en el medio hidro-orgánico o medio orgánico anhidro es preferiblemente un disolvente aprótico polar, en particular en un disolvente sulfóxido tal como el dimetilsulfóxido (DMSO), en un disolvente amina N,N disustituido tal como la dimetilformamida (DMF), en un disolvente nitrilo tal como el acetonitrilo o el adiponitrilo, en un disolvente éster tal como el acetato de etilo, en un disolvente amina terciaria tal como la trietilamina, en un disolvente heterociclo nitrogenado tal como la piridina, en un disolvente cetona tal como la acetona o la butanina, en un disolvente organoazufrado tal como el sulfolano.

El procedimiento según la invención efectuado en fase líquida se realiza a una temperatura comprendida entre 80 y 400°C. Se lleva a cabo bajo presión regulada o bajo presión autógena.

Puede realizarse en continuo o en discontinuo.

Los reactivos utilizados en el procedimiento según la invención efectuado en fase líquida pueden introducirse en cualquier orden según diferentes variantes.

Cuando el procedimiento según la invención se efectúa en medio acuoso o hidro-orgánico, un modo preferido de realización consiste en mezclar agua, eventualmente adicionada de un disolvente orgánico, y al menos un fluoruro iónico tal como se ha definido anteriormente en la presente descripción, especialmente el fluoruro de potasio. Esta mezcla se calienta a la temperatura de reacción deseada, especialmente comprendida entre 80 y 250°C, preferentemente entre 100 y 180°C, y después se introduce dicho compuesto de fórmula (II). La mezcla de reacción se agita ventajosamente durante toda la duración durante la cual se mantiene el calentamiento. El compuesto de fórmula (II) se introduce puro, en solución en agua o en dicho disolvente orgánico o en una mezcla agua-disolvente. Dicho compuesto de fórmula (II) puede introducirse de una sola vez o progresivamente, por fracción. Otro modo de realización preferido del procedimiento según la invención, efectuado en medio acuoso o hidro-orgánico, consiste en introducir simultáneamente al menos un fluoruro iónico y dicho compuesto de fórmula (II) en agua, eventualmente adicionada de un disolvente orgánico, después en calentar dicha mezcla de reacción a la temperatura de reacción deseada. El calentamiento de la mezcla de reacción se mantiene durante una duración variable. De manera preferida, el calentamiento de la mezcla de reacción se mantiene durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 48 horas, de manera más preferida entre 1 y 10 horas y de manera aún más preferida entre 1 y 5 horas.

Cuando el procedimiento según la invención se efectúa en medio orgánico, un modo de realización preferido consiste en introducir el compuesto de fórmula (II), puro o presente en solución en dicho disolvente aprótico polar, sobre una suspensión de al menos un fluoruro iónico en dicho disolvente, habiéndose calentado dicha suspensión previamente a la temperatura seleccionada, preferiblemente entre 200 y 400°C. El calentamiento de la mezcla de reacción se mantiene durante un tiempo que varía entre 2 y 20 horas, preferiblemente entre 2 y 10 horas.

El compuesto de fórmula (I), obtenido según el procedimiento de la invención efectuado en fase líquida, se recupera a partir del medio de reacción según todas las técnicas clásicas conocidas por el experto en la materia, por ejemplo por extracción líquido-líquido seguida de una purificación por cristalización o destilación.

Según un modo particular de realización del procedimiento según la invención, el agente de fluoración seleccionado entre el ácido fluorhídrico y un fluoruro iónico de un catión monovalente o divalente se emplea ventajosamente en asociación con un segundo agente de fluoración tal como el gas F<sub>2</sub>, el tetrafluoruro de azufre SF<sub>4</sub>, el hexafluoruro de azufre SF<sub>6</sub>, o el fluoruro de tionilo SOF<sub>2</sub>. Se podría también realizar el procedimiento de la invención simplemente mediante gas F<sub>2</sub>, tetrafluoruro de azufre SF<sub>4</sub>, hexafluoruro de azufre SF<sub>6</sub> y/o fluoruro de tionilo SOF<sub>2</sub>.

El procedimiento de la invención, efectuado en fase gaseosa o en fase líquida, se lleva a cabo ventajosamente en un equipo susceptible de resistir a la corrosión del medio de reacción. Por ejemplo, se selecciona un equipo formado de un material grafito o de polímeros fluorados (especialmente el politetrafluoroetileno PTFE, el polifluoruro de vinilideno PVDF y las resinas perfluoroalquilos PFA). El equipo puede también estar formado de aleaciones a base de molibdeno, cromo, cobalto, hierro, cobre, manganeso, titanio, circonio, aluminio, carbono y tungsteno, vendidos bajo las marcas HASTELLOY® o de aleaciones de níquel, cromo, hierro, manganeso con aditivos de cobre y/o de molibdeno comercializados bajo la denominación INCONEL® y más particularmente de aleaciones HASTELLOY C 276 o INCONEL 600, 625 o 718. Se pueden seleccionar también los aceros inoxidables, tales como los aceros austeníticos [Robert H. Perry *et al.*, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition (1984), página 23-44]. y más particularmente los aceros inoxidables 304, 304 L, 316 o 316 L.

Conforme al procedimiento de la invención, el compuesto de fórmula (II) se obtiene ventajosamente por halogenación radicalaria, preferiblemente por cloración radicalaria, de un compuesto de fórmula R<sub>H</sub>-SO<sub>2</sub>X (fórmula III), en la que R<sub>H</sub> se selecciona entre los grupos R<sub>H</sub>1, R<sub>H</sub>2 y R<sub>H</sub>3 siguientes:

R<sub>H</sub>1 = -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> con n = 1;

$R'_{H2} = -C_xH_{2x}-SO_2X$  con  $x = 1$ ;

$R'_{H3} = \Phi-C_cH_{2c}$  con  $c = 1$ ;

5 siendo X un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro y el bromo.

Más particularmente, la cloración radicalaria de  $R'_{H1}-SO_2X$  lleva a la obtención del compuesto de fórmula  $R'1-SO_2X$  con  $R'1$  tal como se ha definido anteriormente. La cloración radicalaria de  $R'_{H2}-SO_2X$  lleva a la obtención del compuesto de fórmula  $R'2-SO_2X$  con  $R'2$  tal como se ha definido anteriormente. La cloración radicalaria de  $R'_{H3}-SO_2X$  lleva a la obtención del compuesto de fórmula  $R'3-SO_2X$  con  $R'3$  tal como se ha definido anteriormente. X es un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro y el bromo.

15 La halogenación radicalaria, preferiblemente la cloración radicalaria, es un procedimiento conocido por el experto en la materia. El experto en la materia podrá, por ejemplo, fácilmente realizar un procedimiento de halogenación radicalaria a partir de la enseñanza descrita en el documento US 2.674.620. La halogenación radicalaria, preferiblemente la cloración radicalaria, se lleva a cabo por foto-halogenación, preferiblemente por foto-cloración.

El compuesto de fórmula (II) está también ventajosamente obtenido por halogenación iónica, más particularmente por cloración iónica. El experto en la materia podrá, por ejemplo, fácilmente realizar un procedimiento de halogenación iónica a partir de la enseñanza descrita en el documento US 2.832.803.

De manera preferida, el compuesto de fórmula (III) es un compuesto de fórmula  $R'_{H1}-SO_2X$  con  $R'_{H1} = -C_nH_{2n+1}$ ,  $n = 1$  y  $X = Cl$ . Así, se procede a la preparación de  $CCl_3-SO_2Cl$  por cloración radicalaria del cloruro de mesilo de fórmula  $CH_3-SO_2Cl$ .

25 El compuesto fluorado de fórmula (I) preparado según el procedimiento de la invención se utiliza ventajosamente como compuesto reactivo para la síntesis de un compuesto sulfonimida  $(R-SO_2)_2NH$  y de sus sales  $(R-SO_2)_2NMe$  (representando Me un metal alcalino) o de un compuesto fluorado que tiene una función ácido sulfónico  $-SO_2OH$  y que presenta una fórmula  $R-SO_2OH$ , teniendo R la definición precisada anteriormente en la presente descripción, a saber seleccionado entre los grupos R1, R2 y R3.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un compuesto seleccionado del grupo constituido por un compuesto sulfonimida  $(R-SO_2)_2NH$ , sus sales  $(R-SO_2)_2NMe$  (representando Me un metal alcalino) y un compuesto fluorado que tiene una función ácido sulfónico  $-SO_2OH$  y que presenta una fórmula  $R-SO_2OH$ , teniendo R la definición precisada anteriormente en la presente descripción, comprendiendo dicho procedimiento:

35 - una etapa de preparación de un compuesto  $R-SO_2F$  de fórmula (I) según el procedimiento descrito anteriormente,  
 - una etapa en la que dicho compuesto fluorado de fórmula (I) se utiliza como compuesto reactivo para la síntesis de un compuesto sulfonimida  $(R-SO_2)_2NH$  y de sus sales  $(R-SO_2)_2NMe$  (representando Me un metal alcalino) o de un compuesto fluorado que tiene una función ácido sulfónico  $-SO_2OH$  y que presenta una fórmula  $R-SO_2OH$ , teniendo R la definición precisada anteriormente en la presente descripción.

La presente invención tiene por lo tanto también por objeto un procedimiento de preparación de una sal de un compuesto sulfonimida de fórmula  $(R-SO_2)_2NMe$  a partir de un compuesto fluorado de fórmula (I) que comprende:

- 45 a) la preparación de un compuesto  $R-SO_2F$  de fórmula (I) según el procedimiento descrito anteriormente;
- 50 b) una etapa de amonólisis de  $R-SO_2F$  en  $(R-SO_2)_2NH$ ,  $NR''_3$ ;
- c) una etapa de acidificación de  $(R-SO_2)_2NH$ ,  $NR''_3$  en  $(R-SO_2)_2NH$ ;
- d) una etapa de neutralización, por una base de metal alcalino, de  $(R-SO_2)_2NH$  en  $(R-SO_2)_2NMe$ ; y
- 55 e) eventualmente una etapa de secado de  $(R-SO_2)_2NMe$ ,

en el que R se selecciona entre los radicales R1, R2 y R3 definidos anteriormente, R'' representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, Me representa un metal alcalino. De manera preferida, Me es el litio.

60 Las etapas b), c), d) y e) se conocen por el experto en la materia. En particular, la etapa de amonólisis se describe en la patente US 5.723.664. Las etapas de acidificación, de neutralización y de secado son unas etapas clásicas que pueden efectuarse en las condiciones conocidas por el experto en la materia.

65 De manera preferida, el compuesto fluorado de fórmula (I) es el fluoruro de trifluorometano sulfonilo ( $CF_3SO_2F$ ) a fin de poder utilizarlo en la síntesis de la bis-(trifluorometanosulfonil)imida de fórmula  $(CF_3SO_2)_2NH$  y del bis-

(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio de fórmula  $(CF_3SO_2)_2NLi$  (LiTFSI).

Los compuestos sulfonimidados y sus sales preparados según los procedimientos descritos anteriormente pueden utilizarse ventajosamente como sales de electrolito, como precursores de agente antiestático o también como precursores de tensioactivo. En particular, dichos compuestos pueden ventajosamente emplearse como electrolitos para la fabricación de baterías, en el campo del electrocromismo, de la electrónica o de la electroquímica. Se emplean ventajosamente como agentes antiestáticos para la fabricación de adhesivos sensibles a la presión (PSA: pressure sensitive adhesives). Como agente antiestático, pueden también emplearse como componentes de lubricantes. Se utilizan en los materiales ópticos tales como los aparatos electroluminiscentes y entran en la composición de paneles fotovoltaicos. Estas utilidades son también objeto de la invención. En particular, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un dispositivo electroquímico, preferentemente una batería, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de preparación de un compuesto sulfonimida o de sus sales según el procedimiento descrito anteriormente, y una etapa de fabricación del dispositivo electroquímico en el que el compuesto sulfonimida o sus sales se utiliza como electrolito.

El compuesto de fórmula (I) preparado según el procedimiento de la invención se utiliza también ventajosamente para la preparación, por hidrólisis, de un compuesto fluorado de fórmula  $R-SO_2-OH$ , en la que R se selecciona entre los radicales R1, R2 y R3 definidos anteriormente. A este respecto, se pone por ejemplo el flujo gaseoso que comprende el compuesto fluorado de fórmula (I) procedente del procedimiento de la invención, efectuado en fase gaseosa, en presencia de una solución acuosa alcalina, después se procede a una etapa de acidificación para liberar el compuesto  $R-SO_2-OH$ , por ejemplo utilizando una solución de un ácido mineral fuerte, tal como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico.

De manera preferida, el compuesto fluorado de fórmula (I) es el fluoruro de trifluorometano sulfonilo ( $CF_3SO_2F$ ) a fin de poder utilizarlo en la síntesis del ácido trifluorometanosulfónico (denominado ácido tríflico) de fórmula  $CF_3SO_2OH$ .

El compuesto  $R-SO_2-OH$  así obtenido se transforma ventajosamente en anhídrido de fórmula  $(R-SO_2)_2O$ . La reacción de anhidrización se conoce por el experto en la materia y se describe particularmente en la patente US 8.222.450. De manera preferida, el compuesto fluorado de fórmula (I) es el fluoruro de trifluorometano sulfonilo ( $CF_3SO_2F$ ) de manera que la anhidrización del ácido tríflico conduzca a la producción del anhídrido trifluorometanosulfónico de fórmula  $(CF_3SO_2)_2O$ .

La presente invención se describirá ahora con la ayuda de ejemplos no limitativos.

### Ejemplos 1 a 7: Preparación de TFSF por una reacción de fluoración por HF en fase gaseosa

En un reactor en Hastelloy C276 constituido de un tubo de 60 cm de longitud y de diámetro exterior de 2,5 cm, lleno de un catalizador a base de óxido de cromo (~150g) previamente secado hasta un peso constante y fluorado, se introduce un cloruro de triclorometanosulfonilo (TCSC), puro o disuelto en un disolvente, a un caudal de 0,05 mol/h de TCSC y HF anhidro a un caudal de 10 g/h. El disolvente es el trifluorometilbenceno (TFMB), el trifluorometoxibenceno (TFMxB) o el tolueno.

La temperatura está, según el ensayo, fijada de 200°C a 300°C isoterms. En estas condiciones, el tiempo de estancia  $t_s$  varía aproximadamente entre 10 y 25 s.

Después de la reacción, el flujo saliente compuesto de fluoruro de trifluorometano sulfonilo, de HF y de HCl, se hidroliza en unos burbujeadores de potasa montados en serie, y los diferentes ácidos se evalúan en forma de sales de potasio por cromatografía iónica. El análisis de TFSF ( $CF_3SO_2F$ ) se realiza en forma de triflato de potasio ( $CF_3SO_2K$ ).

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla (I).

El porcentaje de conversión TT corresponde a la relación entre el número de moles de sustrato TCSC transformados y el número de moles de sustrato TCSC introducidos.

El rendimiento RR corresponde a la relación entre el número de moles de producto fluoruro de trifluorometano sulfonilo TFSF formados y el número de moles de sustrato TCSC introducidos.

El rendimiento RT corresponde a la relación entre el número de moles de producto TFSF formados y el número de moles de sustrato TCSC transformados.

Tabla (I)

Ref. ej.	Disolvente	T°C	$t_s$ (s)	HF/TCSC (mol)	TT %	RR %	RT %
1	-	250	22	10,8	82	75	91
2	-	250	11,5	21	50	47	94



3	TFMB	250	18	11	74	70	95
4	TFMxB	250	12,6	10,7	45	42	93
5	tolueno	250	12,3	10,9	46	41	89
6	-	200	25	10,2	42	41	97
7	-	300	20,3	10,6	98	80	82

### Ejemplo 8: Preparación de TFSF por una reacción de fluoración por HF en fase líquida

En un autoclave en Hastelloy C276 de 280 ml de capacidad, se carga:

5

- TCSC:	110g (0,5 mol)
- HF:	40g (2 moles, es decir ~4 eq.)
- SbCl <sub>5</sub> :	5g (0,02 mol, es decir ~1% mol con respecto a HF)

El autoclave se lleva a 120°C durante 3h bajo presión autógena, después se enfría a 20°C y se degasifica en unos burbujeadores de potasa montados en serie; el medio de reacción residual se retira y se lava con potasa acuosa.

- 10 Las fases acuosas potásicas se reúnen y analizan por RMN <sup>19</sup>F; el fluoruro de trifluorometanosulfonilo (TFSF), analizado en forma de triflato de potasio (TAK de fórmula CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K), se obtiene con un rendimiento del 23%.

### Ejemplo 9: Preparación de TFSF por una reacción de fluoración por KF

- 15 • **Ejemplo 9.1: En un disolvente aprótico polar**

En un autoclave de acero inoxidable de matiz 316L y de capacidad de 150 ml, se introducen:

- KF:	29g
- TCSC:	22g
- Adiponitrilo:	60ml

- 20 El autoclave se cierra y se lleva a 230°C bajo presión autógena durante 4h, después se enfría a 20°C y se degasifica en unos burbujeadores de potasa montados en serie; el medio de reacción residual se retira y lava con potasa acuosa.

- 25 Las fases acuosas potásicas se reúnen y analizan por RMN <sup>19</sup>F; el fluoruro de trifluorometanosulfonilo, analizado en forma de triflato de potasio (TAK), se obtiene con un rendimiento del 47%.

#### • Ejemplo 9.2: En agua

En un reactor de vidrio perfectamente agitado de 100 ml de capacidad, se introducen:

30

- KF:	32,6g
- TCSC:	12g
- agua:	20ml

El medio se lleva a ebullición bajo agitación durante 1h, después se enfría y se lleva a pH neutro por adición de potasa acuosa.

- 35 El análisis del medio por RMN <sup>19</sup>F muestra que el triflato de potasio (TAK) se ha formado con un rendimiento del 63%.

### Ejemplo 10: preparación de DFSF (CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F) por una reacción de fluoración por HF en fase gaseosa

- 40 La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones que el ejemplo 1, con las cargas y las condiciones siguientes:

- DCSC (CHCl<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl): 0,05 mol/h
- HF: 10 g/h (relación HF/DCSC: 10)

45

La temperatura se fija a 250°C isoterms y el tiempo de estancia t<sub>s</sub> es de 22 s.

El porcentaje de conversión TT del DCSC es del 65% y el rendimiento RR en DFSF es del 42%.

- 50 **Ejemplo 11: preparación del difluoruro de difluorometanodisulfonilo (DF<sub>2</sub>DS: (CF<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>) por una reacción de fluoración por HF en fase líquida**

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones que el ejemplo 8, con las cargas y las condiciones siguientes:

- 5
- $(\text{CCl}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2)$ : 100 g (0,35 mol)
  - HF: 40 g (2 mol, es decir ~6 eq.)

Después de 3h de reacción a 120°C, el medio de reacción se trata según el ejemplo 8. El DF<sub>2</sub>DS se obtiene con un rendimiento del 28%.

10

**Ejemplo 12: preparación du fluoruro de  $\alpha,\alpha$ -difluorobencilsulfonilo (DFBSF:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$  por una reacción de fluoración por HF en fase líquida**

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones que el ejemplo 8, con las cargas y las condiciones siguientes:

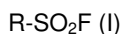
- 15
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ : 100 g (0,4 mol)
  - HF: 40 g (2 mol, es decir ~5 eq.)

20

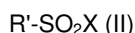
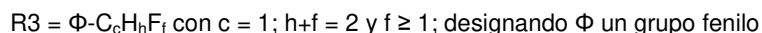
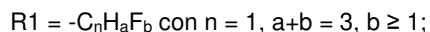
Después de 4h de reacción a 150°C, el medio de reacción se trata según el ejemplo 8. El DFBSF se obtiene con un rendimiento del 19%.

## REIVINDICACIONES

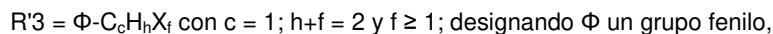
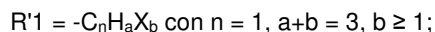
1. Procedimiento no-electroquímico de preparación de un compuesto fluorado de fórmula (I) que comprende al menos una función  $-\text{SO}_2\text{F}$ , caracterizado por que el compuesto de fórmula (I) se prepara por reacción de un compuesto de fórmula (II) con al menos un agente de fluoración seleccionado entre el ácido fluorhídrico y un fluoruro iónico de un catión monovalente o divalente:



- en al que R se selecciona entre los grupos R1, R2 y R3 siguientes:



- en la que R' se selecciona entre los grupos R'1, R'2 y R'3 siguientes:



siendo X un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro y el bromo.

2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1 tal que los radicales R1 y R'1 son perhalogenados de manera que  $b = 3$  y  $a = 0$ .

3. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1 tal que el radical R del compuesto (I) es el radical R1 en el que  $a = 0$  y  $b = 3$ , o  $a = 1$ ,  $b = 2$  o también  $a = 2$  y  $b = 1$ .

4. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que se efectúa en fase gaseosa y que el agente de fluoración es el ácido fluorhídrico.

5. Procedimiento de preparación según la reivindicación 4, tal que utiliza al menos un catalizador de fluoración que comprende, o que consiste en, cromo, zinc, níquel, una mezcla de cromo y de zinc o una mezcla de cromo y de níquel.

6. Procedimiento de preparación según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, tal que la relación entre el número de moles de ácido fluorhídrico y el número de moles de compuesto halogenado de fórmula (II) varía entre 1 y 30.

7. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que se efectúa en fase líquida en presencia de ácido fluorhídrico mediante un catalizador de fluoración a base de antimonio.

8. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que se efectúa en fase líquida en presencia de un fluoruro iónico de un catión monovalente seleccionado entre un fluoruro de un catión alcalino y un fluoruro de un catión onio.

9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, tal que dicho catión alcalino es el potasio.

10. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, tal que dicho fluoruro de un catión onio se selecciona entre un fluoruro de amonio en el que el catión responde a la fórmula  $\text{N}(\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7)^+$  y un fluoruro de fosfonio en el que el catión responde a la fórmula  $\text{P}(\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7)^+$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  y  $\text{R}_7$ , idénticos o diferentes, se seleccionan entre un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene 1 a 12 átomos de carbono y un grupo bencilo.

11. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 7 a 10, tal que se lleva a cabo en medio acuoso, en medio hidro-orgánico o en medio orgánico.

12. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 11, tal que el compuesto de fórmula (II) se obtiene por halogenación radicalaria de un compuesto de fórmula  $\text{R}'_H-\text{SO}_2\text{X}$  (fórmula III), en la que  $\text{R}'_H$  se selecciona entre los grupos  $\text{R}'_{H1}$ ,  $\text{R}'_{H2}$  y  $\text{R}'_{H3}$  siguientes:

$R'_{H1} = -C_nH_{2n+1}$  con  $n = 1$ ,

$R'_{H2} = -C_xH_{2x}-SO_2X$  con  $x = 1$ ;

5  $R'_{H3} = \Phi-C_cH_{2c}$  con  $c = 1$ ;

siendo X un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro y el bromo.

10 13. Procedimiento de preparación de un compuesto seleccionado del grupo constituido por un compuesto sulfonimida  $(R-SO_2)_2NH$ , sus sales  $(R-SO_2)_2NMe$  y un compuesto fluorado que tiene una función ácido sulfónico  $-SO_2OH$  y que presenta una fórmula  $R-SO_2OH$ , teniendo R la definición de la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento:

15 - una etapa de preparación de un compuesto  $R-SO_2F$  de fórmula (I) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,

20 - una etapa en la que dicho compuesto fluorado de fórmula (I) se utiliza como compuesto reactivo para la síntesis de un compuesto sulfonimida  $(R-SO_2)_2NH$  y de sus sales  $(R-SO_2)_2NMe$  o de un compuesto fluorado que tiene una función ácido sulfónico  $-SO_2OH$  y que presenta una fórmula  $R-SO_2OH$ , teniendo R la definición de la reivindicación 1.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, para la síntesis del bis-(trifluorometanosulfonil)imido de fórmula  $(CF_3SO_2)_2NH$  y del bis-(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio de fórmula  $(CF_3SO_2)_2NLi$  (LiTFSI).

25 15. Procedimiento según la reivindicación 13, para la síntesis del ácido trifluorometanosulfónico de fórmula  $CF_3SO_2OH$ .