ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1006386A3

NUMERO DE DEPOT : 09300235

Classif. Internat. : C25B

Date de délivrance le : 09 Aout 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 10 Mars 1993 à 15H40 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-5090 LEVERKUSEN 1(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B 1200 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE PERFLUOROALKYLSULFONYLFLUORURES.

INVENTEUR(S) : Bulan Andreas, Alt Langenfeld 15, D-4080 Langenfeld (DE);Hafermann Peter, Alfred-Stock-Strasse 2, D-5090 Leverkusen (DE);Krancher Michael, Sigwinstrasse, D-5000 Köln 80 (DE);Weber Rainer, Fortstrasse 15a, D-5068 Odenthal (DE)

PRIORITE(S) 16.03.92 DE DEA 4208364

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 09 Aout 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

A. GROOTJANS
Secrétaire d'Administration

09300235

DESCRIPTION

Procédé de préparation de perfluoroalkylsulfonylfluorures

L'invention concerne un procédé de préparation de perfluoroalkylsulfonylfluorures par électrofluoration dans un électrolyte qui contient le fluorure d'hydrogène anhydre et l'alkylsulfonylfluorure correspondant à fluorer à des tensions de cellule de 4 à 6 volts.

La fluoration électrochimique est un procédé déjà connu depuis longtemps pour la préparation de composés organiques et inorganiques perfluorés. Son avantage particulier réside selon le brevet US-A 2 519 983 dans la possibilité de fluorer les composés organiques tout en conservant des radicaux fonctionnels, comme par exemple un radical sulfonylfluorure.

Les perfluoroalkylsulfonylfluorures, en particulier le perfluoroctylsulfonylfluorure, sont utilisés pour la préparation de composés organiques perfluorés, qui sont par exemple utilisés comme substances actives dans les apprêts du textile et du cuir, dans les agents extincteurs d'incendie et dans les ateliers de galvanoplastie.

L'électrofluoration a été décrite dans de nombreuses publications. Un résumé figure par exemple dans la revue Chem.-Ing.-Tech. 58, 31-38 (1986). L'électrofluoration se déroule généralement dans du fluorure d'hydrogène anhydre sur des électrodes en nickel à des tensions de cellule de

4 à 6 volts. Le principal inconvénient de la procédure décrite réside dans le fait que les perfluoroalkylsulfonylfluorures, en particulier ceux contenant plus de 5 atomes de carbone, ne peuvent être obtenus qu'avec de faibles rendements espace - temps en cas de production continue de longue durée. Le rendement espace - temps décrit en l'occurrence la quantité du produit souhaité qui peut être préparée par unité de temps et superficie géométrique de l'anode.

Pour améliorer le rendement espace - temps, le document DE-A 2 442 106 propose d'effectuer l'électrolyse à des tensions de cellule de 9 à 15 volts. En cas de fonctionnement continu de longue durée, ces tensions de cellule élevées peuvent toutefois entraîner une chute des rendements de matière des perfluoroalkylsulfonylfluorures souhaités déjà après quelques jours, voire quelques semaines. En outre, de telles tensions de cellule élevées provoquent un important dépôt sur les électrodes occasionné par des sous-produits ainsi qu'en très peu de temps, une détérioration des électrodes de sorte qu'une préparation économique de perfluoroalkylsulfonylfluorures, en particulier ceux contenant plus de 5 atomes de carbone dans le radical alkyle n'est pas possible.

L'objet de la présente invention consistait par conséquent à fournir un procédé qui ne présente pas les inconvénients susmentionnés de manière à permettre une préparation économique de perfluoroalkylsulfonylfluorures.

Il a été découvert avec surprise que la préparation de perfluoroalkylsulfonylfluorures par électrofluoration avec un rendement espace - temps élevé pouvait être effectuée à une faible tension de cellule si des fluorures alcalino-terreux, des tétrafluoroborates alcalins, des hexafluoro-

phosphates alcalins, de l'acide hexafluorophosphorique, de l'acide tétrafluoroborique, du trioxyde de bore ou du trifluorure de bore ou des mélanges de ces composés étaient ajoutés à l'électrolyte.

L'objet de la présente invention consiste en un procédé de préparation de perfluoroalkylsulfonyfluorures par électrofluoration à des tensions de cellule de 4 à 6 volts dans un électrolyte qui contient du fluorure d'hydrogène anhydre et l'alkylsulfonylfluorure correspondant à fluorer, caractérisé en ce que des fluorures alcalino-terreux, des tétrafluoroborates alcalins, des hexafluorophosphates alcalins, de l'acide hexafluorophosphorique, de l'acide tétrafluoroborique, du trioxyde de bore, du trifluorure de bore ou des mélanges de ces composés sont ajoutés à l'électrolyte composé de fluorure d'hydrogène anhydre et de l'alkylsulfonylfluorure à fluorer.

Des fluorures alcalino-terreux appropriés sont par exemple le fluorure de strontium et le fluorure de baryum. Des tétrafluoroborates alcalins adéquats sont par exemple le tétrafluoroborate de lithium, de sodium et de potassium. Des hexafluorophosphates alcalins adéquats sont par exemple l'hexafluorophosphate de sodium ou de potassium.

Ces composés sont présents dans les électrolytes, de préférence dans une quantité de l'ordre de 0,08 à 2% en mole par rapport à la quantité de fluorure d'hydrogène.

Sont recommandés les alkylsulfonylfluorures avec 4 à 15 atomes de carbone, en particulier avec 6 à 10 atomes de carbone dans le radical alkyle.

Dans l'exécution du procédé selon l'invention, des perfluoroalkylsulfonylfluorures, en particulier des per-

fluoroalkylsulfonylfluorures avec plus de 5 atomes de carbone, sont obtenus en continu, même sur plusieurs mois, à des rendements espace - temps élevés qui sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec le même procédé sans l'addition des composés cités.

En outre, l'addition des composés cités permet de réduire la consommation énergétique spécifique de la préparation de perfluoroalkylsulfonylfluorures.

Les cellules électrolytiques utilisées habituellement pour l'électrofluoration se composent de nickel ou d'un autre matériau résistant à la corrosion par rapport au fluorure d'hydrogène, comme par exemple les plastiques perfluorés. Les anodes se composent en général de nickel et les cathodes de nickel ou de fer. Les écarts des électrodes s'élèvent normalement de 2 à 5 mm. La température de l'électrolyte se situe généralement entre 0 à 20°C. Elle peut également se situer entre 20 et 50°C comme le décrit le document DE-A 2 442 106.

Pour plus de détails précis concernant la constitution et les conditions de fonctionnement des cellules électrolytiques, il est fait référence aux sources de la littérature citées précédemment.

Le procédé selon l'invention peut généralement être utilisé pour l'électrofluoration d'alkylsulfonylfluorures.

Le procédé selon l'invention peut par exemple être exécuté en plaçant dans une cellule électrolytique du fluorure d'hydrogène et un des composés supplémentaires cités précédemment ainsi que 2% en poids d'alkylsulfonylfluorure par rapport au fluorure d'hydrogène utilisé. Ensuite, une tension de cellule constante de 4 à 6 volts,

de préférence 5 volts, est appliquée et l'alkylsulfonylfluorure est incorporé par dosage en continu en fonction du courant amené et de la stoechiométrie donnée. Le perfluoroalkylsulfonylfluorure est éliminé de la cellule à intervalles réguliers donnés.

L'invention sera expliquée plus en détail à l'aide des exemples suivants.

Exemple 1 (Etat de la technique)

Du perfluoroctylsulfonylfluorure ($C_8F_{17}SO_2F$) a été préparé par électrofluoration d'octylsulfonylfluorure ($C_8H_{17}SO_2F$) dans du fluorure d'hydrogène anhydre. La réaction a été menée dans une cellule électrolytique d'un volume de 32 litres qui été munie de tôles de nickel en guise d'électrodes. La surface des anodes s'élevait à 10.000 cm2. Après remplissage de la cellule électrolytique avec du fluorure d'hydrogène anhydre et de l'octylsulfonylfluorure, une tension de cellule de 5 volts a été appliquée, une intensité de courant de 4 mA/cm^2 étant ainsi réglée. L'intensité de courant est tombée à 1 mA/cm^2 en 1.001 heures.

La température de l'électrolyte s'élevait pendant l'électrolyse à 10°C. Pendant l'essai, de l'octylsulfonylfluorure et du fluorure d'hydrogène anhydre ont été ajoutés de temps en temps au fur et à mesure qu'ils étaient consommés. Le produit, du perfluoroctylsulfonylfluorure, a été extrait de la cellule et purifié à l'eau et par une distillation subséquente.

Pendant l'essai, l'intensité de courant et le rendement espace - temps ont fortement diminué pour une tension de cellule constante de 5 volts.

Pendant la durée de l'électrolyse de 3.083 heures, 3,46 kg de $C_8F_{17}SO_2F$ ont été préparés à 100 kWh ce qui correspond à 28,8 kWh par kg de $C_8F_{17}SO_2F$.

Les résultats de l'essai sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1

Temps d'électrolyse [h]	Flux de charge [Ah/cm²]*	Intensité de courant [mA/cm₂]*	Rendement espace - temps 10^{-6}g $C_8F_{17}SO_2F$* / h . cm²
1	0,01	4	-
1001	2,0	1	300,5
3083	4,1	1	199,3

* La mention "cm²" se rapporte à la surface de l'anode.

Exemple 2 (selon l'invention)

Dans cet essai, 2% en poids de tétrafluoroborate de sodium par rapport à la masse du fluorure d'hydrogène utilisé ont été ajoutés à l'électrolyte. Les autres conditions de l'essai correspondaient à celles de l'exemple 1. Les résultats montrent que le procédé selon l'invention permet de préparer du perfluoroctylsulfonylfluorure avec des rendements espace - temps élevés. Les rendements espace - temps obtenus pendant l'essai étaient nettement supérieurs à ceux de l'essai sans addition de tétrafluoroborate de sodium.

Pendant le temps de l'électrolyse de 3.100 heures, 28,3 kg de $C_8F_{17}SO_2F$ ont été préparés avec 684,3 kWh, c'est-à-dire 4,83 kWh par kg de $C_8F_{17}SO_2F$.

Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2

Temps d'électrolyse [h]	Flux de charge [Ah/cm^2]*	Intensité de courant [mA/cm_2]*	Rendement espace - temps 10^{-6}g $C_8F_{17}SO_2F$* / h . cm^2
927,5	3,31	5,0	737,2
1837,5	8,11	5,5	971,5
2553,5	11,90	4,9	1225,5
3100	14,00	3,2	666,8

* La mention "cm^2" se rapporte à la surface de l'anode.

Revendications

1. Procédé de préparation de perfluoroalkylsulfonylfluorures par électrofluoration dans un électrolyte qui contient du fluorure d'hydrogène anhydre et de l'alkylsulfonylfluorure correspondant à fluorer à des tensions de cellule de 4 à 6 volts, caractérisé en ce que des fluorures alcalino-terreux, des tétrafluoroborates alcalins, des hexafluorophosphates alcalins, de l'acide hexafluorophosphorique, de l'acide tétrafluoroborique, du trioxyde de bore, du trifluorure de bore ou des mélanges de ces composés sont ajoutés à l'électrolyte composé de fluorure d'hydrogène anhydre et d'alkylsulfonylfluorure à fluorer.

2. Procédé de préparation de perfluoroalkylsulfonylfluorures par électrofluoration selon la revendication 1, caractérisé en ce que des alkylsulfonylfluorures avec des radicaux alkyle contenant 4 à 15 atomes de carbone sont utilisés.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que des alkylsulfonylfluorures avec des radicaux alkyle contenant 6 à 10 atomes de carbone sont utilisés.

4. Mise en oeuvre de perfluoroalkylsulfonylfluorures préparés selon le procédé conformément aux revendications 1 à 3 pour les apprêts de textile et de cuir, pour les agents extincteurs d'incendie et pour la galvanoplastie.

Numero de la demande nationale

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

BO 4283
BE 9300235

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
X A	US-A-3 658 685 (W.V. CHILDS ET AL.) * colonne 1, ligne 7 - ligne 40 * * colonne 4, ligne 6 - ligne 60 * ---	4 1-3	C25B3/08
D,A	US-A-2 519 983 (J.H. SIMONS) -----		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)

C25B

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
14 Décembre 1993	Fischer, W

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C08)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 4283
BE 9300235

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-12-1993

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-3658685	25-04-72	US-A- 3511761	12-05-70
US-A-2519983		AUCUN	