



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900289055
Data Deposito	05/03/1993
Data Pubblicazione	05/09/1994

Priorità	P 4208364.
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	B		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI PERFLUOROALCHILSOLFONILFLORURI.

SIB 90008

Le/KK/ZI

Le A 28 953-IT

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIP., DESCRIZ. E RIV.

N°DOMANDA

REG.A DATA DEP. 1-5 MAR. 1993

N°BREVETTO

DATA RIL.

D.TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI
PERFLUOROALCHILSOLFONILFLUORURI"

L.RIASSUNTO

RM93 A 000141

La presente invenzione riguarda un procedimento per la produzione di perfluoroalchilsolfonilfluoruri per elettrofluorurazione in un elettrolita, il quale contiene fluoruro di idrogeno anidro e il corrispondente alchilsolfonilfluoruro da fluorurare, con tensioni di celle di 4 fino a 6 volt.

RM93 A 000141

SIB 90008

Le/KK/ZI

Le A 28 953-IT

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI
PERFLUOROALCHILSOLFONILFLUORURI"

della ditta tedesca BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
con sede in LEVERKUSEN (GERMANIA R.F.)

- - - - -

DESCRIZIONE

La invenzione riguarda un procedimento per la produzione di perfluoroalchilsolfonilfluoruri per elettrofluorurazione in un elettrolita, il quale contiene fluoruro di idrogeno anidro e il corrispondente alchilsolfonilfluoruro da fluorurare, con tensioni di cella di 4 fino a 6 volt.

La fluorurazione elettrochimica è un procedimento già noto da lungo tempo per la produzione di composti inorganici ed organici perfluorurati. Secondo l'US-A 2 519 983 il loro particolare vantaggio è la possibilità di fluorurare composti organici con l'ottenimento di gruppi funzionali, come ad esempio di un gruppo solfonilfluoruro.

Perfluoroalchilsolfonilfluoruri, in modo particolare perfluoroottilsolfonilfluoruro, vengono impiegati per la produzione di composti organici perfluorurati, i quali vengono impiegati ad esempio come sostanze attive nell'appretto per tessuti e per cuoio, negli agenti antiincendio e nella galvanica.

La elettrofluorurazione è stata descritta in una molteplicità di pubblicazioni. Un compendio si trova ad esempio nella rivista Chem.- Ing.-Tech. 58, 31-38 (1986). La elettrofluorurazione ha luogo usualmente in fluoruro di idrogeno anidro su elettrodi di nichel con tensioni di cella di 4 fino a 6 volt. Il sostanziale svantaggio della modalità di procedimento descritta sta nel fatto che perfluoroalchilsolfonilfluoruri, in modo particolare quelli con più di 5 atomi di carbonio, possono venire ottenuti in produzione continua più duratura soltanto con limitata resa spazio-tempo. La resa spazio-tempo esprime in tal caso quanto del prodotto desiderato per unità di tempo e per superficie geometrica degli anodi può venire prodotto.

Per il miglioramento della resa spazio-tempo, nel DE-A 2 442 106 viene proposto di effettuare la

elettrolisi con tensioni di cella di 9 fino a 15 volt. Nel caso di esercizio in continuo di lunga durata, queste elevate tensioni di cella però portano già dopo pochi giorni fino a settimane a rese di materiale del desiderato perfluoroalchilsolfonilfluoruro che si riducono. Inoltre tensioni di cella elevate di tale tipo portano ad un forte infangamento degli elettrodi, il quale viene provocato da sotto prodotti, come pure nel giro di tempo molto breve ad una distruzione degli elettrodi, così che non è possibile una produzione economica di perfluoroalchilsolfonilfluoruri, in modo particolare di quelli con più di 5 atomi di carbonio nel gruppo alchilico.

Era perciò il compito della presente invenzione di mettere a disposizione un procedimento il quale non presentasse gli svantaggi sopra nominati così che fosse possibile una produzione economica di perfluoroalchilsolfonilfluoruri.

E' stato ora sorprendentemente trovato che la produzione di perfluoroalchilsolfonilfluoruri può venire effettuata per elettrofluorurazione con elevata resa spazio-tempo con bassa tensione di

celle, se all'elettrolita vengono aggiunti fluoruri alcalino-terrosi, tetrafluoroborati alcalini, esafluorofosfati alcalini, acido esafluorofosforico, acido tetrafluoroborico, triossido di boro oppure trifluoruro di fluoro oppure miscugli di questi composti.

Oggetto dell'invenzione è un procedimento per la produzione di perfluoroalchilsolfonilfluoruri per elettrofluorurazione con una tensione di cella di 4 fino a 6 volt in un elettrolita, il quale contiene fluoruro di idrogeno anidro e il corrispondente alchilsolfonilfluoruro da fluorurare, il quale procedimento è caratterizzato dal fatto che all'elettrolita di fluoruro di idrogeno anidro e di alchilsolfonilfluoruro da fluorurare vengono aggiunti fluoruri alcalino-terrosi, tetrafluoroborati alcalini, esafluorofosfati alcalini, acido esafluorofosforico, acido tetrafluoroborico, triossido di boro, trifluoruro di boro oppure miscugli di questi composti.

Fluoruri alcalino-terrosi idonei sono ad esempio fluoruro di stronzio e di bario. Tetrafluoroborati alcalini idonei sono ad esempio tetrafluoroborato di litio, di sodio e di potassio.

Esafluorofluorofosfati alcalini idonei sono ad esempio esafluorofosfato di sodio oppure di potassio.

Questi composti sono presenti negli elettroliti preferibilmente in una quantità di 0,08 fino a 2% in moli, riferita alla quantità di fluoruro di idrogeno.

Vengono preferibilmente impiegati alchilsolfonilfluoruri con 4 fino a 15 atomi di carbonio, in modo particolarmente preferito con 6 fino a 10 atomi di carbonio, nel gruppo alchilico.

Nella esecuzione del procedimento secondo l'invenzione vengono ottenuti perfluoroalchilsolfonilfluoruri, in modo particolare perfluoroalchilsolfonilfluoruri con più di 5 atomi di carbonio, con funzionamento in continuo anche per più mesi, con elevate rese spazio-tempo, le quali stanno marcatamente al di sopra di quelle dei procedimenti senza aggiunta dei composti nominati.

Inoltre, mediante l'aggiunta dei composti nominati il fabbisogno specifico di energia per la produzione di perfluoroalchilsolfonilfluoruri diventa più limitato. Le celle elettrolitiche impiegate usualmente per la elettrofluorurazione,

sono costituite da nichel oppure da un altro materiale resistente alla corrosione nei confronti del fluoruro di idrogeno, come ad esempio materie plastiche perfluorate. Gli anodi sono costituiti generalmente da nichel e i catodi da nichel oppure ferro. Le distanze degli elettrodi ammontano normalmente a 2 fino a 5 mm. La temperatura dell'elettrolita sta usualmente tra 0° e 20°C. Essa può stare però anche, come descritto nel DE-A 2 442 106 tra 20°C e 50°C.

Dettagli particolareggiati, che riguardano la costruzione e le condizioni di esercizio delle celle elettrolitiche sono da rilevare dalle posizioni di letteratura sopra citate.

Il procedimento secondo l'invenzione può generalmente venire impiegato per la elettrofluorurazione di alchilsolfonilfluoruri.

Il procedimento secondo l'invenzione può ad esempio venire effettuato in maniera tale che in una cella elettrolitica vengono predisposti fluoruro di idrogeno e uno dei composti aggiuntivi sopra nominati nonchè 2% in peso, riferito al fluoruro di idrogeno impiegato dell'alchilsolfonilfluoruro. In successione a questo viene apposta una tensione di cella costante

di 4 fino a 6 volt, preferibilmente 5 volt, e l'alchilsolfonilfluoruro viene successivamente dosato in continuo corrispondentemente alla quantità di corrente fatta passare e alla stechiometria data. Il perfluoroalchilsolfonilfluoruro viene allontanato dalla cella in discontinuo, a determinate distanze di tempo.

L'invenzione deve venire illustrata più dettagliatamente sulla scorta degli esempi che seguono.

Esempio 1 (Stato della tecnica)

Per elettrofluorurazione di ottilsolfonilfluoruro ($C_8H_{17}SO_2F$) in fluoruro di idrogeno anidro è stato prodotto perfluoroottilsolfonilfluoruro ($C_8F_{17}SO_2F$). La reazione ha avuto luogo in una cella elettrolitica con un volume di 32 litri, la quale era equipaggiata con lamiere di nichel come elettrodi. La superficie anodica ammontava a 10000 cm^2 . Dopo il riempimento della cella elettrolitica con fluoruro di idrogeno anidro e ottilsolfonilfluoruro, è stata apposta una tensione di cella di 5 volt, nel qual caso si è impostata una densità di corrente di 4 mA/cm^2 . La densità di corrente si è

abbassata nel giro di 1001 ora a 1 mA/cm².

La temperatura dell'elettrolita ammontava durante la elettrolisi a 10°C. Durante la prova ottilsolfonilcloruro e fluoruro di idrogeno anidro sono stati di tempo in tempo nuovamente riempiti nella quantità come essi venivano consumati. Il prodotto, perfluorottilsolfonilcloruro è stato prelevato dalla cella, purificato con acqua e mediante successiva distillazione.

Durante la prova, la densità di corrente con tensione di cella di 5 volt e la resa spazio-tempo diminuivano fortemente.

Durante il tempo della elettrolisi di 3083 ore, con 100 kWh sono stati prodotti 3,46 kg di C₈F₁₇SO₂F il che corrisponde a 28,8 kWh per kg di C₈F₁₇SO₂F.

I risultati della prova sono riassunti nella tabella 1.

Tabella 1

Tempo di elettrolisi [ore]	Flusso di carica [Aore/cm ²]*	Densità di corrente [mA/cm ²]*	Resa spazio-tempo $\frac{10^{-6} \text{g C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F}^*}{\text{ore} \cdot \text{cm}^2}$
1	0,01	4	-

1001	2,0	1	300,5
3083	4,1	1	199,3

* La indicazione "cm²" si riferisce alla superficie anodica.

Esempio 2 (secondo l'invenzione)

In questa prova, all'elettrolita è stato addizionato in aggiunta 2 % in peso di tetrafluoroborato di sodio, riferito alla massa del fluoruro di idrogeno impiegato. Le restanti condizioni di prova corrispondevano a quelle dell'esempio 1. I risultati mostrano che con il procedimento secondo l'invenzione può venir prodotto perfluorottilsolfonilfluoruro con elevate rese spazio-tempo. Le rese spazio-tempo raggiunte durante la prova erano marcatamente al di sopra di quelle della prova senza aggiunta di tetrafluoroborato di sodio.

Durante il tempo di elettrolisi di 3100 ore, con 684,3 kWh sono state prodotti 28,3 kg di C₈F₁₇SO₂F il che sono 4,83 kWh per kg C₈F₁₇SO₂F.

I risultati sono riassunti nella tabella 2.

Tabella 2

Tempo di elettrolisi [ore]	Flusso di carica [Aore/cm ²]*	Densità di corrente [mA/cm ²]*	Resa spazio-tempo $\frac{10^{-6} \text{g C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F}^*}{\text{ore} \cdot \text{cm}^2}$
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 indicazione "cm²" si riferisce alla superficie anodica.



Gilberto Tonon
(iscr. Albo n. 83)

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di perfluoroalchilsolfonilfluoruri per elettrofluorurazione in un elettrolita, il quale contiene fluoruro di idrogeno anidro e il corrispondente alchilsolfonilfluoruro da fluorurare, con tensioni di celle di 4 fino a 6 volt caratterizzato dal fatto che all'elettrolita di fluoruro di idrogeno anidro e dell'alchilsolfonilfluoruro da fluorurare, vengono aggiunti fluoruri alcalino-terrosi, tetrafluoroborati alcalini, esafluorofosfati alcalini, acido esafluorofosforico, acido tetrafluoroborico, triossido di boro, trifluoruro di boro oppure miscugli di questi composti.

2. Procedimento per la produzione di perfluoroalchilsolfonilfluoruri per elettrofluorurazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che vengono impiegati alchilsolfonilfluoruri con gruppi alchilici con 4 fino a 15 atomi di carbonio.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che vengono impiegati alchilsolfonilfluoruri con gruppi alchilici con 6 fino a 10 atomi di carbonio.

4. Impiego dei perfluoroalchilsolfonilfluoruri prodotti in conformità dei procedimenti secondo 1 fino a 3, per l'appretto dei materiali tessili e del cuoio, per agenti antiincendio e per la galvanica.

p.p. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Gilberto Tonon
(scr. Albo n. 83)

