



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006422A3

NUMERO DE DEPOT : 09300561

Classif. Internat. : C25B

Date de délivrance le : 23 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 02 Juin 1993 à 15H35 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP, Patente Konzern, 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 PÉRFLUOROBUTYLSULFONYLFLUORURE.

INVENTEUR(S) : Bulan Andreas, Alt Langenfeld 15, D-4018 Langenfeld (DE); Weber Rainer,
Fortstrasse 15a, D-5068 Odenthal (DE)

PRIORITE(S) 05.06.92 DE DEA 4218562

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 23 Aout 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

DESCRIPTION

Procédé de préparation de perfluorobutylsulfonylfluorure

L'invention concerne un procédé de préparation de perfluorobutylsulfonylfluorure par fluoration électrochimique de butylsulfonylfluorure, de tétrahydrothiophén-1,1-dioxyde (sulfolane), de 2,5-dihydrothiophén-1,1-dioxyde (sulfolène) ou de leurs mélanges dans du fluorure d'hydrogène.

Le perfluorobutylsulfonylfluorure est un produit intermédiaire intéressant pour la préparation, par exemple, d'acide perfluorobutanesulfonique et de ses dérivés. L'acide perfluorobutanesulfonique est par exemple utilisé comme catalyseur dans les réactions d'isomérisation, d'alkylation et de polymérisation (documents DE-A 24 45 561 et DE-A 21 41 600).

En outre, le perfluorobutylsulfonylfluorure est utilisé selon le document DE-A 22 39 817 pour la préparation d'imides d'acide bisperfluorobutylsulfonyl et leurs dérivés qui peuvent être mis en oeuvre comme agents tensioactifs et, au même titre que l'acide perfluorobutanesulfonique, comme catalyseur.

Le perfluorobutylsulfonylfluorure est généralement préparé selon le document DE-C 19 12 738 par fluoration électrochimique de butylsulfonylfluorure, de sulfolane, de sulfolène, de mélanges de ces composés. L'inconvénient de

ce procédé réside dans le fait que le perfluorobutylsulfonylfluorure ne peut être obtenu qu'avec de faibles rendements surface - temps. Le rendement surface - temps désigne la quantité de produit souhaité préparée par unité de temps et surface géométrique de l'anode.

Le document DE-C 22 01 649 décrit un procédé selon lequel du perfluorobutylsulfonylfluorure peut être obtenu avec des rendements importants de matière lorsqu'un mélange de 5 parts en poids d'octylsulfonylfluorure et d'une part en poids de sulfolène est fluoré électrochimiquement. L'inconvénient de ce procédé réside dans le fait que, malgré les rendements de matière élevés, un faible rendement surface - temps peut être obtenu.

15

L'objet de la présente invention était par conséquent de fournir un procédé qui ne présente pas les inconvénients susmentionnés et permet donc de préparer du perfluorobutylsulfonylfluorure avec des rendements de matière élevés et, simultanément, des rendements surface - temps élevés.

L'objet a pu être atteint de manière surprenante par fluoration électrochimique de butylsulfonylfluorure, de sulfolane, de sulfolène ou de leurs mélanges avec de l'octylsulfonylfluorure, le rapport molaire du butylsulfonylfluorure, du sulfolane ou du sulfolène ou de leurs mélanges à l'octylsulfonylfluorure étant de 86 : 14 à 99 : 1.

L'objet de l'invention consiste en un procédé de préparation de perfluorobutylsulfonylfluorure par fluoration électrochimique de butylsulfonylfluorure, de sulfolane, de sulfolène ou de leurs mélanges dans du fluorure d'hydrogène anhydre en présence d'octylsulfonylfluorure qui est caractérisé en ce que le rapport molaire du butylsulfo-

nylfluorure, du sulfolane, du sulfolène ou de leurs mélanges à l'octylsulfonylfluorure est de l'ordre de 86 : 14 à 99 : 1.

5 Dans l'exécution du procédé selon l'invention, le perfluorobutylsulfonylfluorure est obtenu avec des rendements surfaces - temps élevés qui sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec les procédés connus.

10 Les cellules d'électrolyse mises en oeuvre pour l'électrofluoration se composent de nickel ou d'un autre matériau résistant à la corrosion par fluorure d'hydrogène comme par exemple les plastiques perfluorés. Les anodes se composent de nickel, les cathodes de nickel ou de fer. Les
15 écarts des électrodes s'élèvent de 2 à 5 mm. La température de l'électrolyte est généralement de l'ordre de 0 à 20 °C, elle peut toutefois se situer également entre 20 et 50°C comme décrit dans le document DE-A 24 42 106.

20 Des détails concernant la conception et les conditions de fonctionnement des cellules d'électrolyse sont exposés dans Chem.-Ing.-Tech. 58, 31-38 (1986) et dans les références qui y sont citées.

25 Le procédé selon l'invention est de préférence exécuté de sorte que du fluorure d'hydrogène et 2 % en poids, par rapport au fluorure d'hydrogène utilisé, de la substance de départ à fluorer soient présents dans la cellule d'électrolyse.

30

La substance de départ à fluorer se compose d'un mélange d'octylsulfonylfluorure et de sulfolane, de sulfolène, de butylsulfonylfluorure ou de mélanges de ceux-ci.

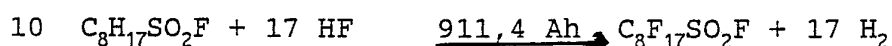
35

Une tension cellulaire constante de 4 - 6 V, de préférence de 5 V est appliquée et la substance de départ à fluorer est dosée en continu dans la cellule selon la stoechiométrie exigée.

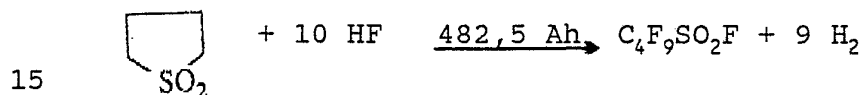
5

Equations de réaction:

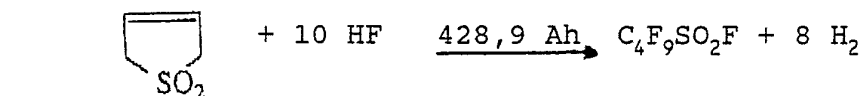
Octylsulfonylfluorure:



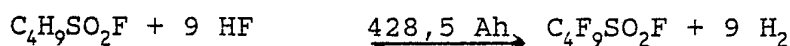
Sulfolane:



Sulfolène:



Butylsulfonylfluorure:



25 Si des mélanges d'octylsulfonylfluorure, de sulfolane, de sulfolène ou de butylsulfonylfluorure sont fluorés électrochimiquement, le dosage peut être effectué à l'aide de l'équation de réaction des différentes substances individuellement.

30

Le fluorure d'hydrogène consommé est réapprovisionné de manière discontinue. Le mélange mis au point de perfluorobutyl- et de perfluorooctylsulfonylfluorure est enlevé de la cellule de manière discontinue à intervalles de temps
35 donnés.

L'invention est expliquée plus en détail ci-après à l'aide des exemples suivants:

Exemple 1 (état de la technique selon le document DE-C 22
5 01 649)

Dans une cellule d'électrolyse avec une surface anodique de 12390 cm², 35 kg de fluorure d'hydrogène et un mélange d'octylsulfonylfluorure et de sulfolane dans un
10 rapport pondéral de 5 : 1 sont fluorés électrochimiquement, 11,9 kg d'octylsulfonylfluorure et 2,38 kg de sulfolène étant amenés à réagir avec une quantité de charge de 50796 Ah. La température de l'électrolyte s'élevait à 9°C.

15 Dans l'essai qui s'est déroulé sur une période de 1033,4 heures, des rendements de matière de 34,5 % de la théorie pour le C₈F₁₇SO₂F et de 50,9 % de la théorie pour le C₄F₉SO₂F ont été obtenus. Les rendements surface - temps s'élevaient à 0,820 mg de C₈F₁₇SO₂F par heure et par centimè-
20 tre carré et 0,238 mg de C₄F₉SO₂F par heure et par centimètre carré. Une intensité moyenne de courant de 3,97 mA.cm⁻¹ a été obtenue.

Exemple 2 (électrofluoration du sulfolane; comparaison)

25

28 kg de fluorure d'hydrogène anhydre et 500 g de sulfolane ont été placés dans une cellule d'électrolyse avec une surface anodique de 8000 cm² et une tension cellulaire de 5 V a été appliquée. Du sulfolane a été dosé
30 en continu dans la cellule en fonction de la stoechiométrie de la réaction (voyez page 3). 100,7 kg de sulfolane ont été amenés à réagir avec une quantité de charge de 396324 Ah.

35

Pendant les 11.365 heures qu'a duré l'essai, il s'est installé une intensité moyenne du courant de 4,36 mA/cm²,. Le rendement de matière en perfluorobutylsulfonylfluorure s'élevait en moyenne à 37,8 % et le rendement moyen surface - temps s'élevait à 1,032 mg de C₄F₉SO₂F par heure et par centimètre carré.

Exemple 3 (électrofluoration du sulfolane (9 parts en poids) avec de l'octylsulfonylfluorure (1 part en poids); selon l'invention)

19 kg de fluorure d'hydrogène anhydre et 350 g d'un mélange de sulfolane et d'octylsulfonylfluorure dans un rapport pondéral de 9 : 1 ont été placés dans une cellule d'électrolyse avec une surface anodique de 4750 cm² et une tension cellulaire de 5 V a été appliquée. Un mélange a été dosé en continu dans cette cellule en fonction de la stoechiométrie de la réaction.

Un mélange de 50,44 kg d'octylsulfonylfluorure et 5,6 kg de sulfolane a été amené à réagir avec une quantité de charge de 233039 Ah.

Pendant les 5.320 heures qu'a duré l'essai, une intensité moyenne de courant de 11,5 mA/cm² s'est installée. Le rendement moyen de matière en perfluorobutylsulfonylfluorure s'élevait à 50,6 %, celui de perfluorooctylsulfonylfluorure à 56,5 %. Le rendement moyen surface - temps s'élevait à 2,5 mg de C₄F₉SO₂F par heure et par centimètre carré et 0,3158 mg de C₈F₁₇SO₂F par heure et par centimètre carré.

Exemple 4 (électrofluoration du sulfolane (8 parts en poids) avec de l'octylsulfonylfluorure (2 parts en poids); comparaison)

5 16,5 kg de fluorure d'hydrogène anhydre et 350 g d'un mélange de sulfolane et d'octylsulfonylfluorure dans un rapport pondéral de 8 : 2 ont été placés dans une cellule d'électrolyse avec une surface anodique de 4750 cm² et une tension cellulaire de 5 V a été appliquée. Un mélange a été
10 dosé en continu dans cette cellule en fonction de la stoechiométrie de la réaction.

 Un mélange de 11,6 kg d'octylsulfonylfluorure et 2,9 kg de sulfolane a été amené à réagir avec une quantité de
15 charge de 59933 Ah.

 Le rendement moyen surface - temps s'élevait à 1,06 mg de C₄F₉SO₂F par heure et par centimètre carré et 0,375 mg de C₈F₁₇SO₂F par heure et par centimètre carré.
20

Exemple 5 (électrofluoration de sulfolane (4 parts en poids) avec de l'octylsulfonylfluorure (6 parts en poids); comparaison)

25 27 kg de fluorure d'hydrogène anhydre et 540 g d'un mélange de sulfolane et d'octylsulfonylfluorure dans un rapport pondéral de 4 : 6 ont été placés dans une cellule d'électrolyse avec une surface anodique de 9750 cm² et une tension cellulaire de 5 V a été appliquée. Un mélange a été
30 dosé en continu dans cette cellule en fonction de la stoechiométrie de la réaction.

 Un mélange de 31,2 kg d'octylsulfonylfluorure et 20,8 kg de sulfolane a été amené à réagir avec une quantité de
35 charge de 231123 Ah.

Pendant les 8748 heures qu'a duré l'essai, une intensité moyenne de courant de $2,71 \text{ mA/cm}^2$ s'est installée. Le rendement moyen, de matière en perfluorobutylsulfonylfluorure s'élevait à 54,9 %, celui de perfluorooctylsulfonylfluorure à 35 %. Le rendement moyen surface - temps s'élevait à $0,3363 \text{ mg de C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ par heure et par centimètre carré et $0,328 \text{ mg de C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ par heure et par centimètre carré.

Les résultats des essais sont résumés dans le tableau 1 et la figure 1.

Comme le montrent le tableau 1 et la figure 1, des rendements surface - temps nettement supérieurs ont été obtenus par le procédé selon l'invention.

15

20

25

30

35

	Exemples	1	2	3	4	5
5	Rapport molaire $C_8H_{17}SO_2F$ Sulfo- lane	75,15 24,85	- 100	6,37 93,63	13,27 86,73	47,87 52,13
10	Rende- ments de matière [% de la théorie] $C_8F_{17}SO_2F$ $C_4F_9SO_2F$	34,5 50,9	- 37,8	56,5 50,6	54,3 39,2	35 54,9
15	Rende- ments sur- face - temps [mg de produit perfluoré. h^{-1} . cm^2] ¹⁾ $C_8F_{17}SO_2F$ $C_4F_9SO_2F$	0,820 0,238	- 1,03	0,315 2,5	0,375 1,06	0,328 0,3363
20						
25						
30	Intensi- té moyenne [mA. cm^{-2}] ¹⁾	3,97	4,36	11,5	5,5	2,71
35	Durée de l'essai en heures	1033,4	11365	5320	2302	8748
	Surface anodique [cm^2]	12390	8000	4750	4750	9750

1) l'indication cm^2 se réfère à la surface géométrique de l'anode

Revendication

Procédé de préparation de perfluorobutylsulfonylfluorure par fluoration électrochimique de butylsulfonylfluorure, de sulfolane, de sulfolène ou de leurs mélanges dans du fluorure d'hydrogène anhydre en présence d'octylsulfonylfluorure caractérisé en ce que le rapport molaire du butylsulfonylfluorure, du sulfolane, du sulfolène ou de leurs mélanges à l'octylsulfonylfluorure se situe dans la
10 plage de 86 : 14 à 99 : 1.

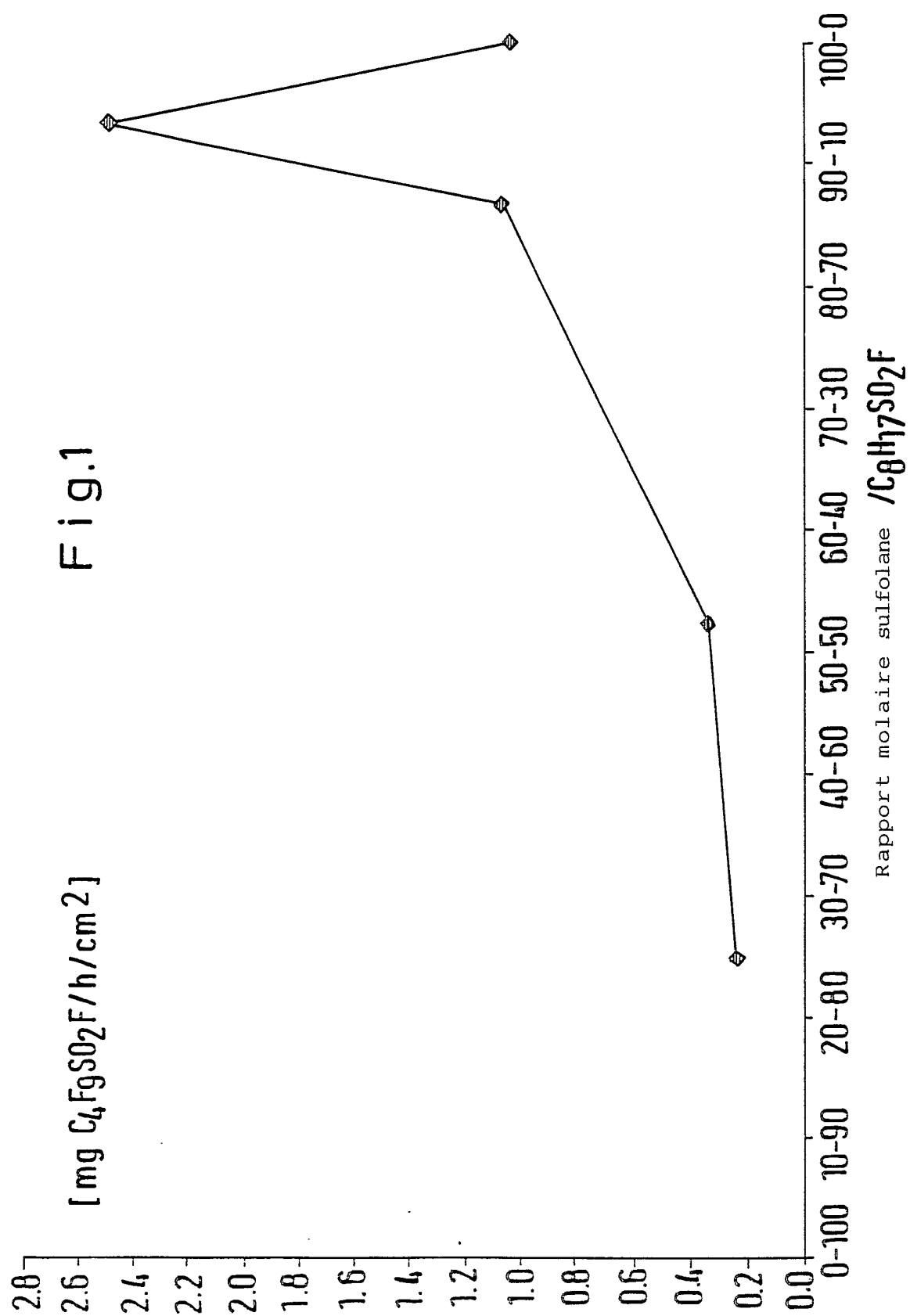
15

20

25

30

35





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

Numero de la demande
nationale

BO 4450
BE 9300561

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)
Y	US-A-3 951 762 (P. VOSS ET AL.) * le document en entier *	1	C25B3/08
D	& DE-A-22 01 649 (BAYER AG) ----		
D,Y	DE-A-19 12 738 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) * le document en entier *	1	

A	US-A-3 919 057 (E. PLATTNER ET AL.) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C25B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
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	

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

**BO 4450
BE 9300561**

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-3951762	20-04-76	DE-A- 2201649	19-07-73
		FR-A, B 2168084	24-08-73
		GB-A- 1413011	05-11-75
		JP-C- 945899	30-03-79
		JP-A- 48078126	20-10-73
		JP-B- 53027246	07-08-78
		NL-A- 7300417	17-07-73
DE-A-2201649	19-07-73	FR-A, B 2168084	24-08-73
		GB-A- 1413011	05-11-75
		JP-C- 945899	30-03-79
		JP-A- 48078126	20-10-73
		JP-B- 53027246	07-08-78
		NL-A- 7300417	17-07-73
		US-A- 3951762	20-04-76
DE-A-1912738	01-10-70	BE-A- 747306	17-08-70
		CH-A- 524578	30-06-72
		FR-A- 2034914	18-12-70
		GB-A- 1252102	03-11-71
		NL-A- 7003554	15-09-70
		US-A- 3623963	30-11-71
US-A-3919057	11-11-75	AUCUN	