

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902071261A1

Publication Date

20140124

Applicant

MITENI S.P.A.

Title

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI SOLFONATI DI FOSFONIO.

DESCRIZIONE

Riassunto dell'invenzione

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per la preparazione di solfonati di fosfonio, in particolare di fluoroalchilsolfonati di tetraalchilfosfonio, in presenza di
5 basi di tipo amminico.

Contesto tecnico

Sono note preparazioni di fluoroalchilsolfonati di tetraalchilfosfonio attraverso reazioni tra derivati solfonil-derivati e tetraalchilfosfonio alogenuro derivati, in presenza di basi. Tali composti sono utili come agenti antistatici in composizioni polimeriche, in particolare in
10 plastiche come PET (polietilene tereftalato), PA (poliammide), PC (policarbonato) polichetone e miscela butadiene-acrilonitrile-stirene. Per il loro uso come additivi antistatici, questi composti sono aggiunti nei polimeri da soli o assieme ad altri additivi quali assorbenti UV, ritardanti di fiamma, stabilizzanti alla luce, antiossidanti, ecc.

EP1462438 descrive la preparazione di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio
15 combinando una soluzione acquosa tetrabuttilfosfonio alogenuro con una soluzione acquosa di $(C_4F_9)\text{-solfonil-O}^- M^+$, dove M è un metallo, a dare una miscela bifasica che viene separata e da cui viene recuperato lo strato inferiore, preferibilmente solidificandolo.

EP1737814 descrive un procedimento per la preparazione di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio che prevede combinare in una soluzione acquosa $(C_4F_9)\text{-solfonil-O}^- M^+$,
20 dove M è litio o sodio, con tetrabuttilfosfonio-alogenuro.

EP1832574 descrive un procedimento per la preparazione di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio che prevede combinare in una soluzione acquosa $(C_4F_9)\text{-solfonil-F}$ con

tetrabutylfosfonio-OH o tetrabutylfosfonio-alogenuro e una base scelta tra sodio idrossido e litio idrossido.

I procedimenti sopra visti comportano l'uso di metalli, da cui i composti desiderati sono difficilmente separabili, rimanendone molto spesso contaminati. La presenza di tracce di metalli nei composti fluoroalchilsolfonati di tetraalchilfosfonio porta a gravi inconvenienti. Difatti, per il loro uso come agenti antistatici, i composti di cui sopra devono essere altamente purificati perché la presenza anche minima di impurezze metalliche determina gravi conseguenze nella preparazione delle materie plastiche a cui tali composti vengono aggiunti.

Scopi dell'invenzione

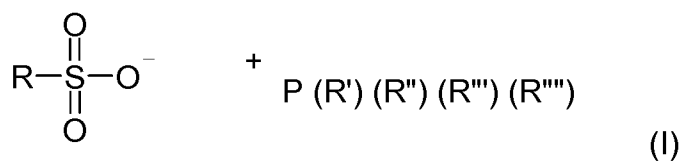
Un primo scopo dell'invenzione è fornire un nuovo procedimento per la preparazione di fluoroalchilsolfonati di fosfonio, che sia industrialmente realizzabile.

Un altro scopo dell'invenzione è fornire un procedimento per la preparazione di fluoroalchilsolfonati di fosfonio, che fornisca tali composti in forma pura.

Un altro scopo dell'invenzione è fornire un procedimento per la preparazione di fluoroalchilsolfonati di fosfonio, che fornisca tali composti privi di contaminazioni metalliche.

Descrizione dell'invenzione

Così, secondo uno dei suoi aspetti, l'invenzione ha per oggetto un nuovo procedimento per la preparazione di fluoroalchilsolfonati di fosfonio di formula (I)



in cui

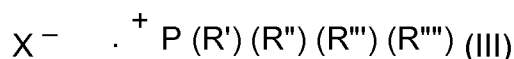
- R è un gruppo fluoroalchile, lineare o ramificato, saturo o insaturo avente da 1 a 10 atomi di carbonio, detto fluoroalchile essendo eventualmente interrotto da -O-, -S- o -NR₁- in cui R₁ è un idrogeno o un gruppo perfluoroalchile avente da 1 a 8 atomi di carbonio; e

5 - R', R'', R''' e R''', sono uguali o diversi, e rappresentano ciascuno indipendentemente un atomo di idrogeno o un gruppo alchile lineare o ramificato, saturo o insaturo avente da 1 a 10 atomi di carbonio, detto alchile essendo eventualmente interrotto da -O-, -S- o -NR₂- in cui R₂ è un idrogeno o un gruppo alchile avente da 1 a 10 atomi di carbonio,

che comprende far reagire un composto di formula (II)



in cui R è definito come sopra, con un composto di formula (III)



in cui R', R'', R''' e R''' sono definiti come sopra e X⁻ rappresenta un alogenuro o uno ione idrossido, in presenza di una base di tipo amminico.

15 Secondo la presente invenzione, R è preferibilmente un gruppo perfluoroalchile lineare, in cui vantaggiosamente l'alchile è un perfluoroalchile lineare avente da 2 a 8 atomi di carbonio, ad esempio da 3 a 6 atomi di carbonio, ancor più preferibilmente 4 atomi di carbonio.

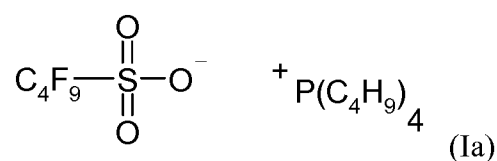
L'espressione " gruppo perfluoroalchile" indica un gruppo alchile in cui tutti gli atomi di idrogeno del gruppo alchile sono sostituiti da atomi di fluoro.

20 Secondo la presente invenzione, preferibilmente R', R'', R''' e R''' sono, ciascuno indipendentemente, un alchile lineare, vantaggiosamente un alchile lineare avente da 2 a 8

atomi di carbonio, ad esempio da 3 a 6 atomi di carbonio, ancor più preferibilmente 4 atomi di carbonio.

Secondo un altro aspetto preferito, R', R'', R''' e R'''' sono uguali.

Secondo la presente invenzione, un composto di formula (I) preferito è il nonafluorobutano-1-
5 solfonato di tetrabutylfosfonio di formula (Ia)



Secondo una forma di realizzazione preferita, la presente invenzione ha per oggetto un
procedimento per la preparazione di un composto di formula (Ia), che comprende far reagire
perfluorobutylsulfonilfluoruro con tetrabutylfosfonio-bromuro in ambiente acquoso, in
10 presenza di una base di tipo amminico scelta tra trimetilammina, trietilammina e
tributilammina, vantaggiosamente a una temperatura compresa tra 50 e 80°C.

Secondo la presente invenzione, X⁻ rappresenta uno ione idrossido (OH⁻) o un alogenuro
scelto tra Br⁻, Cl⁻, I⁻ e F⁻, vantaggiosamente X⁻ è Br⁻.

Secondo la presente invenzione, l'espressione "base di tipo amminico" indica una qualsiasi
15 ammina basica, sia essa alifatica, cicloalifatica o aromatica. La base di tipo amminico della
presente invenzione include le alchil-, di alchil- e trialkil-ammine, in cui l'alchile può essere
lineare o ramificato ed eventualmente sostituito, come ad esempio l'etanolammina; le ammine
cicloalifatiche quali ad esempio la morfolina, la piperazina, la piperidina, la chinuclidina; le
ammine aromatiche o etroaromatiche, quali ad esempio la piridina, l'anilina.

20 Una base di tipo amminico particolarmente preferita è scelta tra la trimetilammina, la
triethylammina, e la tributilammina, la trimetilammina essendo particolarmente preferita.

Anche l'ammoniaca o gli idrossidi di ammonio o di alchilammonio possono essere eventualmente impiegati come basi di tipo amminico secondo la presente invenzione.

Un esempio di basi preferite sono l'ammonio idrossido e i tetraalchilammonio idrossido, ad esempio tetrametilammonio idrossido, tetraetilammonio idrossido, ecc.

- 5 La reazione tra i composti di formula (II) e (III) è preferibilmente condotta in ambiente acquoso.

La temperatura di reazione può variare tra la temperatura ambiente e la temperatura di riflusso della miscela di reazione, vantaggiosamente tra 30°C e 80°C. Secondo un aspetto preferito, la reazione dell'invenzione viene effettuata inizialmente a una temperatura di circa 50°C per poi
10 procedere a una temperatura di circa 80°C. Altre condizioni di reazione possono tuttavia essere adottate, la loro scelta essendo comunque alla portata dell'esperto del ramo.

I composti di formula (II) e (III) vengono fatti reagire in quantità sostanzialmente stechiometriche, a dare il composto di formula (I) desiderato.

La quantità di base di tipo amminico utilizzata non è catalitica, dovendo questa salificare gli
15 acidi prodotti durante la reazione (HF e HX). La base è preferibile sia pertanto utilizzata in quantità molare almeno doppia rispetto alla quantità molare dei composti di formula (II) o (III).

La reazione è completa in poche ore, a seconda della quantità di reagenti caricata; l'esperto del ramo può seguirne l'andamento mediante le metodiche convenzionali.

20 Al termine della reazione, si lascia raffreddare o si raffredda in modo attivo il reattore, e si isola il composto di formula (I). A titolo di esempio, il composto può essere isolato per separazione dalle acque madri di reazione.

Il composto di formula (I) viene ottenuto in forma molto pura. Tuttavia, se desiderato o necessario, il composto può essere ulteriormente purificato, ad esempio mediante lavaggio in acqua e successivo isolamento.

5 Secondo il procedimento dell'invenzione, il composto di formula (I) ed in particolare il composto preferito di formula (Ia) può pertanto essere ottenuto in forma pura ed esente da contaminazioni metalliche, quindi in una forma particolarmente adatta al suo utilizzo come additivo per polimeri.

Degli esempi dettagliati di come può essere effettuata la reazione del procedimento dell'invenzione sono forniti nella Sezione Sperimentale della presente descrizione.

10 **Sezione Sperimentale**

Esempio 1

Preparazione di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio con trimetilammina

Apparecchiatura: reattore da 1 litro con scarico sul fondo, agitazione meccanica, refrigerante, termometro, imbuto dosatore. Nel reattore si caricano 204,0 g di acqua demineralizzata, 47,0
15 g di trimetilammina soluzione acquosa al 45%, e 79,8 g di tetrabuttilfosfonio-bromuro soluzione acquosa al 75%. La miscela viene portata a 50°C e quindi si dosano 50,0 g di nonafluorobutano-1-solfonilfluoruro in circa 45 minuti. Terminata l'aggiunta si scalda a 80°C e si mantiene la massa per 3 ore per il completamento della reazione. Si raffredda a 60°C e si attende la separazione delle fasi, quindi si scaricano 91.9 g di nonafluorobutano-1-solfonato di
20 tetrabuttilfosfonio grezzo fuso e 281,6 g di acque madri di reazione. Il prodotto viene lavato con acqua demineralizzata a 60°C (2 x 200 g per 1 ora ciascuno), quindi si ottengono 86.4 g di derivato. Infine il nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio viene ricaricato nel reattore assieme a 200,9 g di acqua demineralizzata, la miscela viene portata a 60°C e

raffreddata per favorire la precipitazione del prodotto (tra 30-40°C). Si isolano dopo filtrazione ed essiccamento 77,8 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio purificato (resa molare 86%).

Caratterizzazione: identificazione via LC-MS (purezza: titolo % area 99,5%).

5 **Esempio 2**

Preparazione di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio con ammoniaca

Apparecchiatura: reattore da 1 litro con scarico sul fondo, agitazione meccanica, refrigerante, termometro, imbuto dosatore. Nel reattore si caricano 400,1 g di acqua demineralizzata seguiti da 95,0 g di NH₃ soluzione acquosa al 28% e 150,0 g di tetrabuttilfosfonio-bromuro al 75% in
10 acqua. La massa viene riscaldata a 50°C e si dosano 100,4 g di nonafluorobutano-1-solfonilfluoruro in circa 1 ora. Terminato il dosaggio si completa la reazione a 80°C, per 3 ore. Si raffredda a 60°C per separare il prodotto ottenuto fuso come fase pesante, 186,0 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio grezzo e 553.6 g di acque madri di sintesi. Si lava il prodotto con acqua demineralizzata (2 x 400 g a 60°C per 1 ora ciascuno) ottenendo
15 179,5 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio lavato. Si carica il prodotto nel reattore assieme a 400,3 g di acqua demineralizzata, si porta la massa a 60°C quindi si raffredda per consentire la precipitazione del prodotto. Dopo filtrazione ed essiccamento a 50°C ed a pressione ridotta sono stati ottenuti 135.5 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio secco. (resa molare <89%).

20 Caratterizzazione: identificazione via LC-MS (titolo % area: 90,8%).

Esempio 3

Preparazione di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio con ammoniaca

Apparecchiatura: reattore da 1 litro con scarico sul fondo, agitazione meccanica, refrigerante, termometro, imbuto dosatore. Nel reattore si caricano 200,5 g di acqua demineralizzata, 28 g

di NH₃ soluzione al 28% e 80,4 g di tetrabuttilfosfonio-bromuro soluzione al 75%. La massa viene portata alla temperatura di 50°C e si inizia il dosaggio del nonafluorobutano-1-solfonilfluoruro pari a 50,0 g, per la durata di 1,5 ore circa. Terminato il dosaggio si scalda a 80°C e si lascia per 3 ore completare la reazione. Si raffredda a 60°C e si separano due fasi:

- 5 89,7 g di prodotto fuso come fase pesante e 260,8 g di acque madri di reazione. Si procede con il lavaggio del prodotto (2 x 200 g di acqua demineralizzata a 60°C x 1 ora ciascuno) seguito sempre dalla separazione a 60°C delle fasi. Si ottengono così 80,7 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio lavato umido. Si caricano nel reattore 200,7 g di acqua demineralizzata ed il prodotto prima isolato, si scalda il tutto a 60°C e si
- 10 procede con il raffreddamento per consentire la precipitazione del nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio, che avviene tra 30 e 40°C. Si filtra il prodotto e si secca a 45°C a pressione ridotta, ottenendo infine 72.5 g di derivato nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio puro (resa molare < 80%).

Caratterizzazione: identificazione via LC-MS (purezza: titolo % area 94,4%).

15 **Esempio 4**

Preparazione di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio con tetrametilammonio idrossido

- Apparecchiatura: reattore da 1 litro con scarico sul fondo, agitazione meccanica, refrigerante, termometro, imbuto dosatore. Nel reattore si caricano 300.6 g di acqua demineralizzata, 246.0
- 20 g di tetrametilammonio idrossido soluzione acquosa al 25%, e 150.0 g di tetrabuttilfosfonio-bromuro soluzione acquosa al 75%. La miscela viene portata a 50°C e quindi si dosano 100.5 g di nonafluorobutano-1-solfonilfluoruro in circa 1 ora. Terminata l'aggiunta si scalda a 80°C e si mantiene la massa per 3.5 ore per il completamento della reazione. Si raffredda a 60°C e si attende la separazione delle fasi, quindi si scaricano 185.5 g di nonafluorobutano-1-

solfonato di tetrabuttilfosfonio grezzo fuso e 606.7 g di acque madri di reazione. Il prodotto viene lavato con acqua demineralizzata a 60°C (2 x 400 g per 1 ora ciascuno), quindi si ottengono 181.3 g di derivato umido. Infine il nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio viene ricaricato nel reattore assieme a 400.3 g di acqua demineralizzata, la miscela viene portata a 60°C ed il prodotto viene separato come solido fuso ottenendo in definitiva 171.5 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio. Caratterizzazione: identificazione via LC-MS (purezza: titolo % area 99,5%).

Esempio 5

Preparazione di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio con trietilammina

10 Apparecchiatura: reattore da 1 litro con scarico sul fondo, agitazione meccanica, refrigerante, termometro, imbuto dosatore. Nel reattore si caricano 231.0 g di acqua demineralizzata, 36.1 g di trietilammina, e 79.8 g di tetrabuttilfosfonio-bromuro soluzione acquosa al 75%. La miscela viene portata a 50°C e quindi si dosano 50.0 g di nonafluorobutano-1-solfonilfluoruro in 1 ora. Terminata l'aggiunta si scalda a 80°C e si mantiene la massa per 3 ore per il

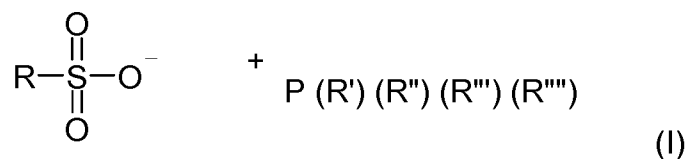
15 completamento della reazione. Si raffredda a 60°C e si attende la separazione delle fasi, quindi si scaricano 94.4 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio grezzo fuso e 299.5 g di acque madri di reazione. Il prodotto viene lavato con 200 g di H₂SO₄ al 1.5% in acqua e poi con 202 g di acqua demineralizzata a 60°C (per 1 ora ciascuno), quindi si ottengono 88.7 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio lavato umido. Infine il

20 nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio viene ricaricato nel reattore assieme a 206.8 g di acqua demineralizzata, si porta a 60°C ed il prodotto viene separato come solido fuso ottenendo 87.4 g di nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio umido. Dopo essiccamento a pressione ridotta al rotovapor si isolano in definitiva 84.3 g di

nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabuttilfosfonio secco. Caratterizzazione: identificazione via LC-MS (purezza: titolo % area 99,5%)

RIVENDICAZIONI

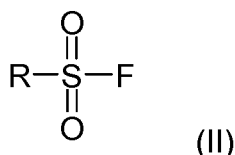
1. Procedimento per la preparazione dei composti di formula (I)



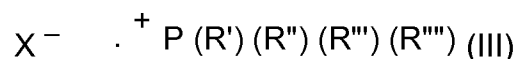
in cui

- R è un gruppo fluoroalchile, lineare o ramificato, saturo o insaturo avente da 1 a 10 atomi di carbonio, detto fluoroalchile essendo eventualmente interrotto da -O-, -S- o -NR₁- in cui R₁ è un idrogeno o un gruppo perfluoroalchile avente da 1 a 8 atomi di carbonio; e
- R', R'', R''' e R''', sono uguali o diversi, e rappresentano un atomo di idrogeno o un gruppo alchile lineare o ramificato, saturo o insaturo avente da 1 a 10 atomi di carbonio, detto alchile essendo eventualmente interrotto da -O-, -S- o -NR₂- in cui R₂ è un idrogeno o un gruppo alchile avente da 1 a 10 atomi di carbonio,

che comprende far reagire un composto di formula (II)



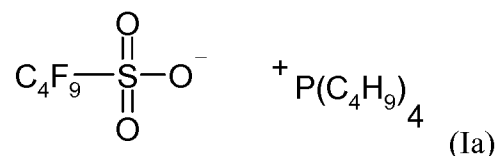
in cui R è definito come sopra, con un composto di formula (III)



in cui R', R'', R''' e R'''' sono definiti come sopra e X⁻ rappresenta un alogenuro o uno ione idrossido, in presenza di una base di tipo amminico.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui R è un gruppo perfluoro alchile lineare avente da 2 a 8 atomi di carbonio.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui R è un gruppo nonafluorobutile.
4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui R', R'', R''' e R'''' sono un gruppo butile.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui la base di tipo amminico è scelta tra alchil-, di alchil- e trialchil-ammina, etanolammina, morfolina, piperazina, piperidina, chinuclidina, piridina e anilina.
6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui la base di tipo amminico è scelta tra trimetilammina, trietilammina, tributilammina, ammonio idrossido e tetraalchilammonio idrossido.
7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui X⁻ è Br⁻.
8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7, per la preparazione del nonafluorobutano-1-solfonato di tetrabutylfosfonio di formula (Ia)



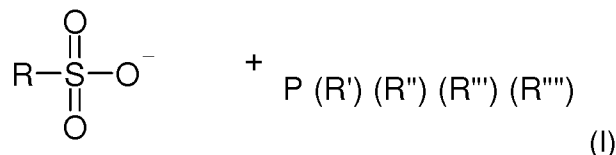
che comprende far reagire perfluorobutylsulfonilfluoruro con tetrabutylfosfonio-bromuro in ambiente acquoso, in presenza di una base di tipo amminico scelta tra trimetilammina, trietilammina, tributilammina, ammonio idrossido e tetraalchilammonio idrossido.

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui la base di tipo amminico è usata in quantità molare almeno doppia rispetto alla quantità molare dei composti di formula (II) o (III).

10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione è condotta a una temperatura compresa tra la temperatura ambiente e la temperatura di riflusso della miscela di reazione.

CLAIMS

1. Process for preparing compounds of formula (I)

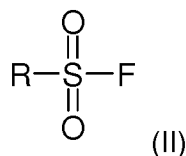


wherein

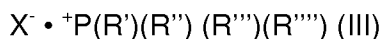
5 - R is a straight or branched, saturated or unsaturated, fluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms, with said fluoroalkyl being optionally interrupted by -O-, -S- or -NR₁-, wherein R₁ is a hydrogen or a perfluoroalkyl group having 1 to 8 carbon atoms; and

10 - R', R'', R''' and R'''' are the same or different, and represent a hydrogen atom or a straight or branched, saturated or unsaturated, alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, with said alkyl being optionally interrupted by -O-, -S- or -NR₂- wherein R₂ is a hydrogen or an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms,

comprising reacting a compound of formula (II)



15 wherein R is defined as above, with a compound of formula (III)



wherein R', R'', R''' and R'''' are defined as above and X⁻ represents a halide or a hydroxide ion, in the presence of an amine-type base.

20 2. Process according to claim 1, wherein R is a straight perfluoro alkyl group having 2 to 8 carbon atoms.

3. Process according to claim 2, wherein R is a nonafluorobutyl group.

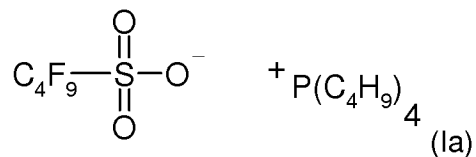
4. Process according to any one of claims 1 to 3, wherein R', R'', R''' and R'''' are a butyl group.

25 5. Process according to any one of claims 1 to 4, wherein the amine-type base is selected from alkyl-, dialkyl- and trialkyl-amine, ethanolamine, morpholine, piperazine, piperidine, quinuclidine, pyridine and aniline.

6. Process according to any one of claims 1 to 4, wherein the amine-type base is selected from trimethylamine, triethylamine, tributylamine, ammonium hydroxide and tetra-alkyl ammonium hydroxide.

30 7. Process according to any one of claims 1 to 6, wherein X⁻ is Br⁻.

8. Process according to any one of claims 1 to 7, for preparing the tetrabutylphosphonium nonafluorobutane-1-sulfonate of formula (Ia)



5 comprising reacting perfluoro butyl sulfonyl fluoride with tetrabutylphosphonium bromide in aqueous environment, in the presence of an amine-type base selected from trimethylamine, triethylamine, tributylamine, ammonium hydroxide and tetra-alkyl ammonium hydroxide.

10 9. Process according to any one of the preceding claims, wherein the amine-type base is used in a molar amount at least twice the molar amount of the compounds of formula (II) or (III).

10. Process according to any one of the preceding claims, wherein the reaction is carried out at a temperature comprised between room temperature and reflux temperature of the reaction mixture.