

251349

MINISTERIO DE ECONOMIA



117-79/ASG/eah.

251349

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de éteres perfluorocarbónicos cíclicos con anillos de 5 o 6 miembros".

=====

*Solicitante:* BASF AG., entidad alemana, residente en Saline und Chemische Fabrik, Bad-Winzen a.l., Alemania.

=====

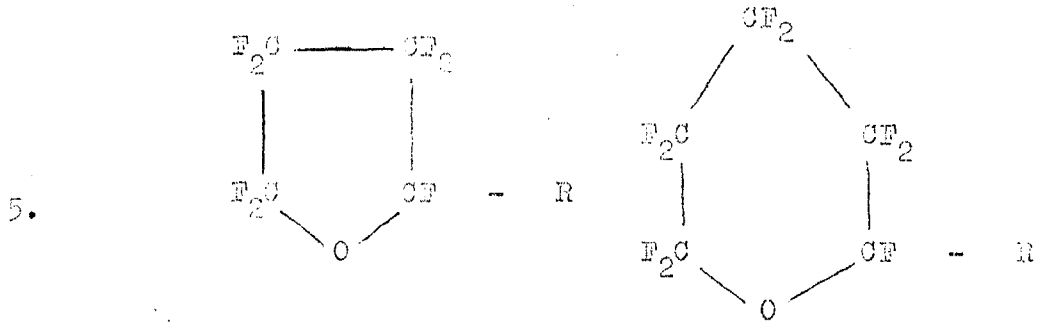
Se conoce, que, mediante la electrolisis de ácidos carbónicos alifáticos en fluorohidrógeno líquido, se pueden obtener éteres perfluorocarbónicos cíclicos que contengan el mismo número de átomos de carbono como el ácido carbónico empleado. Estos

5.



251349

éteres son derivados del tetrahidrofurano perfluórico o tetrahidropirano perfluórico del tipo



10. donde R es igual a F o puede ser un resto perfluoroalquílico. Se forman debido a que una parte del ácido carbónico empleado se cicliciza durante la fluorización. Con este procedimiento de fabricación se obtienen, por lo tanto, en mezcla con los fluoruros del ácido perfluorocarbónico, que cuantitativamente representan el producto principal. El rendimiento en éteres perfluóricos cíclicos es de un 5 a un 20 %.

15. Se ha descubierto, que al emplearse los correspondientes halogenuros del ácido carbónico, en lugar de los ácidos carbónicos libres, se pueden aumentar los rendimientos al doble o triple. No solo se presenta un aumento absoluto del rendimiento en éter perfluórico cíclico, sino que también se desplaza la proporción del fluoruro del ácido perfluorocarbónico con relación al éter perfluorocarbónico en la mezcla obtenida a favor de este último.

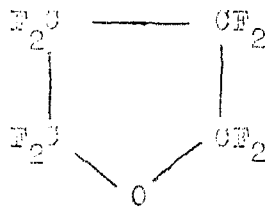
20. Como productos iniciales para este procedimiento para la obtención de éteres perfluorocarbónicos

251349

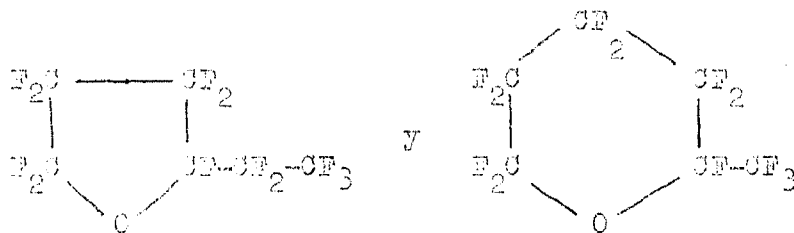


1959

- cíclicos se emplean convenientemente los halogenuros de ácido carbónico alifático con 4 hasta unos 10 átomos de carbono. En los ácidos carbónicos con más de 10 átomos de carbono descendiendo en elevado grado el rendimiento en éter perfluórico cíclico así como en ácidos perfluorocarbónicos, ya que aquí se presenta en gran escala disociación de las moléculas. Mientras que al emplearse cloruro del ácido butárico solo se forma un solo éter cíclico, es decir, el tetrahidrofurano perfluórico



- en todos los demás ácidos carbónicos más elevados se obtiene siempre una mezcla de un éter perfluórico cíclico de 5 miembros y otro de 6 miembros, que son isómeros entre sí, es decir, que tienen la misma fórmula bruta  $C_nF_{2n}O$ . Por ejemplo, se forma de cloruro del ácido caprónico una mezcla de los dos éteres perfluóricos isómeros  $C_{12}F_{24}O$



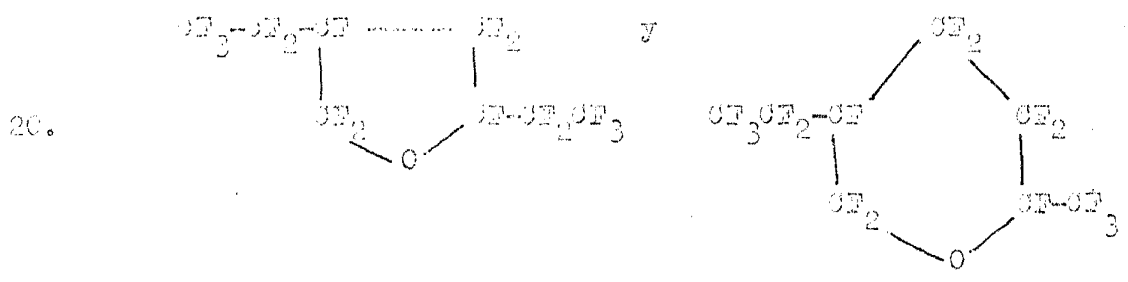
25.

25 13 49



Debido a las propiedades físicas y químicas iguales los dos isómeros, hasta ahora no se pudieron separar técnicamente por destilación fraccionada, extracción selectiva u otros procedimientos. Mediante cromatografía de gas se puede determinar analíticamente la proporción cuantitativa de los dos isómeros entre sí. Con este procedimiento se encontró, por ejemplo, en la muestra de fluorización de cloruro del ácido caprónico la proporción de 1 : 1,6 a favor del isómero de más fácil volatilización, que probablemente corresponde al éster del anillo de 6 miembros.

Al emplearse halogenuros de ácidos carbónicos de orden superior se pueden obtener tetrahidrofurones perfluorados o tetrahidropiranes perfluorados varias veces sustituidos. Por ejemplo, al emplearse el ácido 2-clorocaprónico se forman los éster cíclicos



Las piridinas se pueden emplear como halogenuros de ácidos, en el sentido mencionado, cuando los átomos como también los alógenos, bromos o yoduros de los ácidos carbónicos, ya que todos estos se transforman, en el agente de reacción, en los

25 13 49



fluoruros ácido y los rendimientos en los distintos  
hale, pruebas son casi iguales. En la práctica se  
emplearía preferentemente los fluoruros del ácido ya  
que estos son de más fácil acceso.

- 5. De electrolisis de las sustancias orgánicas  
se el fluoroclorado que líquido ya es suficientemente  
conveniente. Durante la obtención de los éteres perfluoro-  
carbónicos cíclicos se disuelve el cloruro del ácido  
en ácido fluoroclorado y la solución se electroliza en  
una celda adecuada. Los gases que salen de la celda  
se pasan controla aquí a través de un refrigerador  
de resfrio muy cuidadoso, de manera que los productos  
se quitan en la celda y se pasan a vapor en el fondo  
de la misma. Bajo eso, en el refrigerador el resfrio  
se usa con un recipiente previo cuidadoso en el que,  
con ciertas cuidadosas variación de la temperatura  
de refrigeración el resfrio, se recoge el producto  
perfluoroclorado junto con el ácido fluoroclorado y  
se separa cuidadosamente del ácido fluoroclorado, que  
de nuevo retorna a la celda de electrolisis.
- 10.
- 15.
- 20.

El producto aislado se puede liberar de  
las partes perfluorocloradas (fluoruros del ácido  
perfluorocarbónico) mediante tratamiento con agua,  
alcali, amoníaco, etc. De las partes neutras res-  
tantes se puede obtener la mezcla de los éteres  
perfluorocarbónicos fraccionada.

- 25. Los éteres perfluorocarbónicos cíclicos,  
se obtienen según la presente invención, son sustancias  
convenientes, extraordinariamente estables, que hasta 300° C  
no se descomponen. Son incombustibles y ampliamente
- 30.



25 13 49

5. coexistencia los productos químicos agresivos, tales como ácidos cáusticos, ácidos concentrados y agentes de oxidación. Se caracterizan por sus crecientes propiedades eléctricas y se pueden entre otros, emplear como lámparas de fluorescencia, transmisores técnicos y transformadores.

EXPERIO 1.

10. 150 g de cloruro del ácido n-clorónico y 10 g de fluoruro sólido se disolvieron en 4 l de fluorohidrógeno líquido (conteniendo de agua: menos de 1%). Esta solución se electrolizó en una celda de electrolisis de hierro con ánodos de chapa de níquel y cátodos de chapa de hierro con una densidad de corriente de 0,7 hasta 1,0 A/dm<sup>2</sup> y una tensión real de 5,5 V, variándose la celda de manera que en su interior se mantuvo una temperatura de unos 45°C. Por el transcurso de la electrolisis se agregaron 15. en porciones otras 150 g de cloruro del ácido clorónico, de manera que su concentración fué, en el electrolito, de 2 hasta 4%. Los gases salientes de la celda se enfriaron después de pasar por un refrigerador de enfriaje, mantenido a -12°C, en una cámara de enfriamiento a -80°C y el producto 20. líquido separado continuamente del fluorohidrógeno condensado. Este último se condujo de nuevo a la celda. Después de 1450 Amperé-hora retrocedió considerablemente la intensidad de corriente, lo que indicó la terminación de la fluorización, 25. Se obtuvieron en total 512 g de productos de fluorización líquidos a temperatura de ambiente en forma 30.

251349



de un líquido verde incoloro que en la atmósfera húmeda. Una muestra del mismo se analizó cromatográficamente (metilcelulosa fase estacionaria, columna D 40, temperatura 100°C, 1,1 l/min, velocidad 3400) obteniéndose un cromatograma de 14,5' de éter dietílico  $C_4H_{10}O$ . La identificación del compuesto se efectuó realizando una prueba para el éter dietílico (E. . 5183.  $n_D^{20}$  1,2533) que se obtuvo por su oxidación de la mezcla de fluoración en bruto con agua saturada y repetida destilación fraccionada de los productos antes así obtenidos. Dos tiempos de retención así verificados de los dos éteres son de 3,0 y 7,1 min.

15. Alentado sobre el cloruro del ácido orgánico implicado se obtuvo un rendimiento de un 30,2% de la cantidad teóricamente posible en éteres y ésteres secundarios cíclicos.

En consecuencia, al emplearse 475 g de ácido orgánico se obtuvieron, después de 2100 impregnaciones, bajo las mismas condiciones, 463 g de productos líquidos a temperatura ambiente, en los que por análisis elemental se comprobó un contenido de 37% de éter dietílico  $C_4H_{10}O$ . Este compuesto se obtuvo a un rendimiento de 13,4% de éter dietílico.

20. El análisis del cloruro del ácido implicado, por lo tanto, en relación al análisis del ácido orgánico mismo, en cuanto al rendimiento de los éteres y ésteres secundarios cíclicos de un 140%.



251349

EXPERIMENTO 2.

Se preparó una celda de 1000 cc. con ánodos de  
plata de 10 cm. y cátodos de plomo de 10 cm. se  
electrolizó una solución de 50 kg. de cloruro del  
ácido butírico y 0,2 kg. de fluoruro sódico en  
150 kg. de alcohol. Se trabajó con una tensión de 5,5  
hasta 6,5 V y una densidad media de corriente de  
1,2 A/dm<sup>2</sup>. La temperatura en la celda se mantuvo  
en unos +8°C y la temperatura en el refrigerador al  
reflejo a unos -10°C. En el transcurso de la elec-  
trólisis se agregaron en porciones de 1 kg. otros  
30,2 kg. de cloruro del ácido butírico, de manera que  
en el electrolito existiera una concentración media  
del 5% de cloruro del ácido. Los gases de la celda  
salían a un balón a una temperatura de +7°C y  
se recogían en un balón de 1000 cc. que  
se colocaba al lado de la celda. En el transcurso  
del trabajo se agregaron al electrolito otros 52 kg.  
de ácido butírico libre de agua para mantener  
su nivel en la celda. Después de un paso de  
normalidad de 177,5 kilos-seg. se obtuvieron  
55 kg. de productos de fluorización líquidos que,  
según análisis elemental gráfico de gas, (anexo al  
apéndice 1) contenían 34% de tetrafluoruro  
butírico. Esto corresponde a un rendimiento  
del 15% de la teoría en éter clórico.

Al calentar comparativamente 15 kg. de  
ácido butírico en el mismo sistema de aparatos y  
bajo las mismas condiciones se obtuvieron 17,5 kg.  
de productos de fluorización líquidos que contenían

251349



19. El ácido cíclico. Esto corresponde a un rendimiento de 7,1% de la teoría. El exceso del elemento del ácido apartó, por lo tanto, con relación al exceso del ácido, un aumento del rendimiento en un 130%.

Los compuestos análogos con ácidos 2-cillocaproyico o el ácido 2-cillocaproyico dieron un incremento del rendimiento de 132%.

### NOTA

10. Deseñala suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realización en la práctica, debe de ser constar que las disposiciones antedichas indicadas son susceptibles de modificación de detalle en cuanto no alteren su principio esencial vital. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 24 de agosto de 1950, nº 5 59510 IVb/12q por lo tanto a los beneficios que concede las convenios internacionales en vigor,
15. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de ésteres perfluorocarbónicos cíclicos con anillos de 5 o 6 miembros"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.

1ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres perfluorocarbónicos cíclicos de la fórmula general  $C_nF_{2n}O$  con anillos de 5 o 6 miembros, caracterizándose porque las soluciones de halogenuros del ácido carbónico alifáticos de la fórmula general

30.

