

322313



Nº 322.313

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: STAUFFER CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 380 Madison Avenue, New York, EE.UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
UN MIEMBRO POR LO MENOS DEL GRUPO FOR
MADO POR CLOROFLUORMETANOS".

Prioridad: Patentes estadounidenses 428.523 del 27.1.65
512.190 7.12.65.



322313²⁷

1 Este invento se refiere a un nuevo y original proce-
dimiento de preparación de compuestos orgánicos que contie-
nen fluor. Más concretamente, se refiere a un procedimiento
de preparación de metanos completamente halogenados, en los
5 que por lo menos uno de los átomos de halógeno es fluor y --
cualquiera de los otros es cloro.

Los clorofluormetanos, tales como el tricloromono-
fluormetano y especialmente el diclorodifluormetano, son com-
puestos extraordinariamente valiosos. Encuentran amplia apli-
cación como líquidos refrigerantes, fluidos dieléctricos, co-
mo agentes de espumado para espumas plásticas y como propul-
sores en los aerosoles.

Este invento tiene como principal objeto un nuevo y
original procedimiento de preparación de clorofluormetanos.
15 Otro objeto es facilitar un procedimiento para preparar di-
chos clorofluormetanos mediante una nueva reacción que impli-
ca una reacción desconocida hasta ahora.

Persiguiendo los objetos mencionados y otros más se
ha encontrado que los clorofluormetanos pueden prepararse me-
diante la reacción del disulfuro de carbono y el complejo --
20 inorgánico fluor-cloro-arsénico, $(AsCl_4)^+ (AsF_6)^-$, ó el com-
plejo inorgánico fluor-cloro-antimonio, $(SbCl_4)^+ (SbF_6)^-$.

Los agentes fluorantes activos en la mezcla de re-
acción son el complejo fluor-cloro-arsénico, $(AsCl_4)^+ (AsF_6)^-$
25 ó el complejo fluor-cloro-antimonio, $(SbCl_4)^+ (SbF_6)^-$. La pre-
paración de estas especies químicas puede realizarse in situ
ó in substantia. Las propiedades físicas del complejo fluor-
cloro-arsénico están descritas en la bibliografía por L. Kol-
ditz (Zeit. Anng. Allg. Chem., 280, 313-20 (1955)). En gene-
ral, los complejos pueden prepararse convenientemente en el
30

322313

27E



1 material de vidrio usual. El complejo es bastante soluble en
trifluoruro de arsénico. Antes de comenzar la adición de clo
ro debe añadirse al trifluoruro de arsénico una pequeña can-
tidad de agua que actúa como catalizador. El trifluoruro de
5 arsénico puede ser clorado con una cantidad estequiométrica
de cloro para preparar el complejo en forma de sólido. Em-
pleando una cantidad de cloro inferior a la estequiométrica
puede prepararse una solución del complejo en trifluoruro de
arsénico. Análogamente se prepara el complejo de fluor-cloro-
10 antimonio a partir de trifluoruro de antimonio y cloro.

Las proporciones respectivas de disulfuro de carbo-
no y del complejo inorgánico de fluor-cloro-arsénico o fluor-
cloro-antimonio no son críticas. La reacción se produce en
una amplia gama de condiciones y de proporciones relativas -
15 de las sustancias reaccionantes; sin embargo, existen cier-
tos límites que hacen la reacción más factible. Es convenien
te utilizar las dos sustancias reaccionantes en la relación -
molar complejo a disulfuro de carbono 2:1 como mínimo. Una
proporción preferida es la de 4 moles por lo menos de comple
20 jo por 1 mol de disulfuro de carbono. Cuando el complejo se
va a preparar in situ la relación molar preferida de las sus-
tancias reaccionantes es de por lo menos 2:2:1, trifluoruro
de arsénico a cloro a disulfuro de carbono o trifluoruro de
antimonio a cloro a disulfuro de carbono.

25 En la reacción se obtiene una mezcla de productos,
No obstante, pueden variarse las condiciones para favorecer
la formación de compuestos específicos. Se forman los tres -
clorofluorometanos posibles, principalmente el cboro trifluor-
metano y el diclorodifluorometano. En general, la reacción im-
30 plica la sustitución de un átomo de azufre unido por un doble

- 4 -
322313

27 E



1 enlace a un átomo de carbono por los elementos cloro y fluor.
Las especies químicas activas que provocan esta sustitución
son el complejo fluor-cloro-arsénico, $(AsCl_4)^+$ $(AsF_6)^-$, ó el
complejo fluor-cloro-antimonio, $(SbCl_4)^+$ $(SbF_6)^-$. Los solici
5 tantes no han comprendido totalmente el mecanismo de la re-
acción y por lo tanto no desean limitarse a un tipo específi
co de reacción. No obstante, creemos que primero se produce
la adición de fluor y cloro sobre el doble enlace carbono-
azufre, seguido de la rotura del enlace sencillo carbono-azu
10 fre resultante y la posterior adición de halógenos al mismo,
formando el deseado clorofluormetano. Se encuentra dentro --
del alcance de la reacción descrita la utilidad de los com--
puestos que contienen dobles enlaces carbono-azufre, como por
ejemplo el dicloruro de tiocarbonilo ($CSCl_2$). Es posible que
15 en el dicloruro de tiocarbonilo el azufre pueda ser sustitui
do por cloro y fluor para formar clorofluormetanos de acuer
do con el presente invento.

La reacción puede llevarse a cabo a la presión at-
mosférica, por ejemplo añadiendo disulfuro de carbono a una
20 solución de agente fluorante activo, $(AsCl_4)^+$ $(AsF_6)^-$ ó --
 $(SbCl_4)^+$ $(SbF_6)^-$, y calentando la solución. Debido a la gran
volatilidad del disulfuro de carbono, los grados de conver-
sión son menores cuando se opera a la presión atmosférica.
Por lo tanto es más favorable realizar la reacción a la pre
25 sión autógena desarrollada por las sustancias reaccionantes
y los productos de la reacción a la temperatura de trabajo.
Es preferible llevar a cabo la reacción en una vasija a pre-
sión.

30 La reacción entre el disulfuro de carbono y el com
plejo fluor-cloro-arsénico o el complejo fluor-cloro-antimo

322313

21



1 nio para dar clorofluormetanos puede realizarse a diversas
temperaturas, según que la reacción se lleve a cabo a la pre-
sion atmosférica o a presión autógena. A la presión atmosfé-
rica, mientras se recogen los productos gaseosos formados, la
5 temperatura debe ser todo lo elevada que permitan las condi-
ciones de trabajo. Un intervalo de temperaturas de 80 a 100
°C es satisfactorio y se consigue cómodamente. Cuando se ope-
ra a presión se obtienen grados de conversión apreciables a
temperaturas superiores a 100°C. La temperatura de reacción
10 puede ser mucho mayor, pero normalmente no se obtiene ningun-
na ventaja utilizando temperaturas superiores a unos 300°C.
El intervalo de temperaturas preferido es de unos 200° a unos
250°C.

15 El reactor se agita para facilitar el contacto ínti-
mo de las sustancias reaccionantes. Normalmente, la reacción
a presión se deja proseguir durante una hora por lo menos y
preferiblemente durante cinco a ocho horas. Pueden utilizar-
se tiempos de reacción más prolongados cuando las condicio-
nes de operación lo indiquen para obtener grados de conver-
sion satisfactorios. A la presión atmosférica la reacción se
20 lleva a cabo durante un periodo de tiempo suficientemente -
largo para obtener el grado máximo de conversión en cloro--
fluormetanos.

25 Un procedimiento conveniente de llevar a cabo la -
reacción del presente invento consiste en mezclar las sustan-
cias reaccionantes, disulfuro de carbono y complejo fluor-
cloro-arsénico o complejo fluor-cloro-antimonio, en una vasi-
ja a presión, La vasija a presión debe ir equipada con un in-
dicador de presión adecuado. Después de cerrar herméticamen-
30 te la vasija a presión con las sustancias reaccionantes den

322313 27



1 tro, se agita la mencionada vasija colocándola sobre un sacu-
didor, un mecanismo de vaivén o con un agitador de varilla.
Para calentar la vasija a presión hasta la temperatura desea-
da se emplean los medios adecuados. Una vez que la reacción
5 se ha prolongado el tiempo necesario, se enfría el reactor -
y se recogen los gases en un colector a baja temperatura. Los
gases así recogidos pueden purificarse haciéndolos pasar por
una solución cáustica para eliminar los vapores ácidos y des-
pués se pueden separar entre sí por las técnicas de fraccio-
10 namiento convencionales.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de
esta invención.

EJEMPLO 1

15 Se colocan en un matraz aforado 750 ml. de trifluo-
ruro de arsénico. Se hace burbujear cloro gaseoso por este -
matraz hasta que se ha convertido aproximadamente el 40 por
ciento del trifluoruro de arsénico en el complejo activo --
 $(AsCl_4)^+ (AsF_6)^-$. A continuación se añaden sobre esta solu-
ción 126 gramos de disulfuro de carbono. Se cierra el matraz
20 aforado y se coloca en un dispositivo agitador. El matraz afo-
rado y su contenido se calientan a 200-230°C durante siete -
horas., bajo la presión autógena desarrollada por las sustan-
cias reaccionantes y los productos de reacción. Después de -
enfriar a la temperatura ambiente, los productos de reacción
25 gaseosos se hacen pasar a través de una solución acuosa al -
30 por ciento de hidróxido potásico para separar los posibles
gases ácidos contaminantes. El reactor se calienta a 50°C --
hasta que dejan de desprenderse productos gaseosos. Los ga-
ses se recogen en un colector a -78°C (hielo seco - alcohol
30 isopropílico). Se obtuvieron aproximadamente 160 gramos de li-



1 quido de bajo punto de ebullición. La composición determina-
da por cromatografía en fase de vapor fue la siguiente: 75 -
por ciento de diclorodifluormetano, 15 por ciento de cloro-
trifluormetano, 2 por ciento de triclorofluormetano y 8 por
5 ciento de diversos compuestos conteniendo azufre.

EJEMPLO 2

Se cloran 100 ml de trifluoruro de arsénico hasta
que se observa que la absorción de cloro ha cesado. Con ello
se convierte aproximadamente el 40% del trifluoruro de arse-
nico en el complejo $(AsCl_4)^+ (AsF_6)^-$. El exceso de trifluoru-
ro de arsénico se separa a vacío. Se añaden 14,5 gramos de
10 disulfuro de carbono sobre el complejo colocado en un reactor
de vidrio a la presión atmosférica. Esta mezcla se calienta -
lentamente hasta 90°C. Los gases desprendidos se purifican
15 en la forma descrita en el ejemplo 1, supra. Se obtuvieron -
7 gramos de una mezcla de bajo punto de ebullición que ana-
lizada por cromatografía en fase de vapor resultó contener
el 95 por ciento de diclorodifluormetano.

EJEMPLO 3

20 Se colocan en un matraz aforado de 300 ml 136 gra-
mos de trifluoruro de antimonio y 140 gramos de cloro. El -
matraz se agita por sacudidas y se calienta durante 3 horas.
Después de enfriar se elimina la sobrepresión y el sistema se
somete a vacío. Se observa un aumento de peso de 54 gramos,
25 lo que representa 0,38 moles del complejo $(SbCl_4)^+ (SbF_6)^-$.

Ahora se añaden al matraz aforado 7,5 gramos de di-
sulfuro de carbono. Se coloca el matraz sobre un sacudidor
y se calienta a 60°C durante 3 horas aproximadamente. A con-
tinuación se coloca el matraz en un baño de aceite y se ca-
30 lienta a 180°C durante 2 horas. Después de enfriar a 60°C,

322313

27 EN



1 los productos de reacción gaseosos se hacen pasar a través
de una solución acuosa al 30 por ciento de hidróxido potásico para separar los posibles gases ácidos contaminantes. -
Los productos de la reacción se recogen en un colector a -78
5 °C (hielo seco - acetona). El análisis del líquido de bajo -
punto de ebullición obtenido (5,2 gramos) dió: 38 por ciento
de diclorodifluormetano, 5 por ciento de tricloromonofluorme
tano y el resto estaba constituido por diversos compuestos -
conteniendo azufre.

10 Aunque los agentes de fluoración activos, $(AsCl_4)^+$
 $(AsF_6)^-$ y $(SbCl_4)^+$ $(SbF_6)^-$, de los ejemplos anteriores fue-
ron preparados in substantia, se encuentra dentro del alcan-
ce de esta invención el preparar los agentes de fluoración
in situ. Esto puede llevarse a cabo añadiendo cloro a una mez
15 cila de trifluoruro de arsénico o trifluoruro de antimonio y
disulfuro de carbono en las condiciones de reacción deseadas.

En el procedimiento descrito aquí pueden introducir
se diversos cambios y modificaciones como podrán advertir --
las personas experimentadas en química. Por consiguiente, -
20 se pretende que la presente invención solamente esté limita-
da por lo establecido en las reivindicaciones adjuntas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaera sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento de preparación de un miembro -
por lo menos del grupo formado por clorofluorometanos, carac-
terizado por hacer reaccionar el complejo inorgánico de fluor
-cloro-arsénico $(AsCl_4)^+$ $(AsF_6)^-$, ó el complejo de fluor-clo
ro-antimonio, $(SbCl_4)^+$ $(SbF_6)^-$, con disulfuro de carbono y -
30 aislar dichos clorofluorometanos.



322313

1
5
10
15
20
25
30

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por llevar a cabo la reacción a presión superior a la atmosférica y a una temperatura de 100°C por lo menos.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por llevar a cabo la reacción a la presión atmosférica y a una temperatura de 30°C por lo menos.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN MIEMBRO POR LO MENOS DEL GRUPO FORMADO POR CLOROFLUORMETANOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 de enero de 1.966

BERNARDO UNGRIA
p.p.

Fdo. Juan Pedraza