

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11	NUMERO	468522	10	A 1
21	FECHA DE PRESENTACION			

(Case 1-11092/1+2)

**PATENTE DE INVENCION**

25 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
4359/77	6 Abril 1.977	Suiza
4703/77	15 Abril 1.977	Suiza

27 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 07 D	

50 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE S-TRIAFINAS FLUORADAS"

71 SOLICITANTE (S)	CIBA-GEIGY AG
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	BASILEA (Suiza)
72 INVENTOR (ES)	Gottfried Seifert - Sebastian Stäubli
73 TITULAR (ES)	CIBA-GEIGY AG
74 REPRESENTANTE	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

POOR  
QUALITY

DESCRIPCIÓN

5. Este invento se refiere a un procedimiento para la síntesis de s-triacinas fluoradas, el cual se caracteriza por hacerse reaccionar con fluoruro de hidrógeno, en presencia de carbón activado, haluros de triclanógeno que contienen un halógeno, a lo menos, distinto de flúor.

10. En concepto de haluros de triclanógeno utilizables para el procedimiento de este invento y que contienen un halógeno, a lo menos, distinto de flúor entran en cuenta, por ejemplo: la 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina, la 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina, la 2-fluoro-4,6-dibromo-s-triacina, la 2,4-difluoro-6-bromo-s-triacina, el bromuro de triclanógeno, el yoduro de triclanógeno y en particular el cloruro de triclanógeno. Por carbón activado debe entenderse aquí, como de costumbre, el carbono amorfo, que es muy poroso y que se distingue por gran superficie interna (300 a 2000 m<sup>2</sup>/g). El carbón activado puede utilizarse en forma pulverulenta o, especialmente para  
15. la reacción en fase gaseosa, en forma de gránulos o de  
20. pastillas.

25. La reacción conforme a este invento puede efectuarse en mezcla líquida (eventualmente en una autoclave, a temperatura elevada y con presión) que contenga en forma finamente dividida el carbón activado. De preferencia la reacción se realiza en fase gaseosa.

- En una modalidad preferida de realización del procedimiento de este invento, se hace reaccionar cloruro de tricloro de carbono con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa, en presencia de carbón activado. El límite inferior de temperatura se determina entonces
5. según el exceso empleado de fluoruro de hidrógeno con el cual el cloruro de tricloro de carbono se halla todavía en fase gaseosa; por ejemplo, para una relación molar de 4:1 del fluoruro de hidrógeno al cloruro de tricloro de carbono, el límite inferior de temperatura se halla en
10. 150° C. Para obtener rendimientos elevados de fluoruro de tricloro de carbono puro, la reacción se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas entre 150 y 300° C. De preferencia la reacción se efectúa entre 180 y 220° C,
15. pues en este intervalo de temperatura se consiguen los rendimientos más altos de fluoruro de tricloro de carbono puro. El índice más bajo de la relación molar de fluoruro de hidrógeno a cloruro de tricloro de carbono con el cual se forma todavía fluoruro de tricloro de carbono como producto
20. principal es el de 3:1 aproximadamente. De preferencia la reacción de este invento se realiza con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a cloruro de tricloro de carbono de 3:1 a 10:1 y en particular de 4:1 a 5:1; índices de relación molar de fluoruro de hidrógeno a
25. cloruro de tricloro de carbono más altos todavía que 10:1 dan igualmente rendimientos muy buenos de fluoruro de tricloro de carbono puro.

Si en lugar del cloruro de tricloro de carbono se incluye como materia de partida la 2,4-difluoro-6-

- cloro-s-triacina o la 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina, también con relaciones molares de fluoruro de hidrógeno a haluro de triclorógeno más bajas que las indicadas antes son posibles rendimientos muy buenos
5. de fluoruro de triclorógeno puro. Cuando se emplea 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina se actúa ventajosamente, por ejemplo, con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina de 1:1 a 4:1 y preferentemente de 2:1 más o menos; cuando
10. como materia de partida se emplea la 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina se obtienen resultados favorables con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina de 2:1 a 5:1 y preferentemente se actúa con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina de 3:1.
15. También con una inclusión de 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina o 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina como materia de partida la reacción se efectúa a temperaturas entre 150° C y 300° C; de preferencia la reacción se efectúa,
20. igual que en la utilización de cloruro de triclorógeno como materia de partida, entre 180° C y 220° C. Se obtiene asimismo fluoruro de triclorógeno puro en rendimiento elevado si en lugar del cloruro de triclorógeno, de la 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina o de la 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina se utiliza una mezcla de 2,4-
25. -difluoro-6-cloro-s-triacina y 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina o una mezcla de cloruro de triclorógeno, 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina y 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina como material de partida. En este caso la

- relación molar más favorable de fluoruro de hidrógeno a mezcla de haluro de triclorógeno se determina según la relación de mezcla de los dos componentes o respectivamente los tres componentes de haluro de triclorógeno en la mezcla de partida. El intervalo más favorable de temperatura para la reacción cuando se utiliza una mezcla de haluros de triclorógeno es el mismo que cuando se utiliza como materia de partida el cloruro de triclorógeno puro.
- 5.
10. En una modalidad de realización especialmente ventajosa en el aspecto técnico, la reacción de este invento se efectúa en continuo, dirigiendo los participantes de la reacción simultánea y continuamente al ámbito reaccional en las cantidades necesarias para la producción deseada y de tal modo que las concentraciones de los participantes de la reacción se mantengan constantes mientras dure ésta y retirando continuamente del ámbito reaccional los productos de reacción formados.
- 15.
20. Las reacciones se efectúan en recipientes de reacción adecuados que permitan aportar los participantes de la reacción simultánea y continuamente y derivar asimismo continuamente los productos existentes después de efectuada la reacción.
25. Recipientes adecuados para la reacción de este invento se conocen en diferentes modalidades y están descritos en la literatura. (Véase, por ejemplo, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag

- Chemie, Weinheim/Bergstr., 4<sup>a</sup>. edición, 1973, volumen 3, página 321 y siguientes.) Cabe citar, por ejemplo, el reactor tubular en el que los participantes de la reacción se introducen en el mismo lugar del tubo y la
5. reacción se lleva a cabo con intenso remezclamiento. El tiempo de permanencia de los participantes de la reacción en el reactor se determina según la velocidad de aportación de ellos y la velocidad de derivación de la mezcla reaccional y puede por lo tanto gobernarse
10. para que la reacción se desarrolle con el máximo rendimiento posible del producto final deseado.

- El tiempo de permanencia de los participantes de la reacción en el ámbito reaccional que es necesario para el desarrollo deseado de la reacción depende de
15. la reactividad recíproca de aquéllos y puede ser averiguado por simples ensayos previos.

- En los procedimientos conocidos el fluoruro de triclorógeno se produce por reacción de cloruro de triclorógeno con compuestos de flúor inorgánicos (como,
20. por ejemplo, fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro argéntico, fluoruro de hidrógeno, tetrafluoruro de azufre, fluorosulfito potásico o trifluoruro de antimonio) en fase líquida, a temperaturas de  $-10^{\circ}$  C a  $320^{\circ}$  C y con presión de 1 a 100 bares. La reacción
25. se efectúa en parte en disolventes o con adición de compuestos de antimonio como catalizadores.

El procedimiento del invento que aquí se revela se distingue, respecto al estado conocido de la

POOR  
QUALITY

técnica, por varias ventajas, que son las siguientes:

5. Con escaso exceso de fluoruro de hidrógeno se obtienen rendimientos elevados de fluoruro de triclorógeno; además, se utiliza como catalizador el carbón activado, que es barato. El procedimiento es apto para conducir la reacción en continuo, con lo cual puede lograrse gran rendimiento específico (es decir, instalaciones pequeñas, cantidades pequeñas de sustancia en el reactor con paso rápido). Esto último
10. significa, a causa de la gran toxicidad del fluoruro de triclorógeno, una reducción al mismo tiempo de los riesgos en la seguridad. Por otra parte, como producto secundario aparece únicamente cloruro de hidrógeno, el cual puede ser usado ulteriormente para otros fines.
15. El procedimiento de este invento presenta pues también ventaja en el aspecto ecológico.

20. Las s-triacinas fluoradas que se obtienen por el procedimiento de este invento son productos intermedios valiosos que sirven para la síntesis de agentes fitosanitarios y en particular para la síntesis de colorantes fibrorreactivos.

#### Ejemplo 1

25. Por un reactor tubular caldeado de 50 cc de capacidad, cargado con 20 g de carbón activado en gránulos, se hacen pasar a 200° C 0,5 moles de cloruro de triclorógeno y 2,5 moles de fluoruro de hidrógeno por hora y simultáneamente. Después del paso por el

reactor se enfrían escalonadamente hasta  $-70^{\circ}$  C los gases de reacción, para separar de los otros componentes el cloruro de hidrógeno originado. En una columna de destilación de trabajo continuo se separa de los fluoruros de triclorógeno formados el fluoruro de hidrógeno sobrante, y en una segunda columna de destilación se separan continuamente los fluoruros de triclorógeno en 2,4,6-trifluoro-s-triacina pura y una mezcla de 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina y 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina.

10.

Rendimiento:

2,4,6-trifluoro-s-triacina (fluoruro de triclorógeno)  
61 g por hora  $\sim 90$  % de la teoría (punto de ebullición:  $72^{\circ}$  C)

15.

2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina  
6 g por hora  $\sim 8$  % de la teoría

2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina  
0,5 g por hora  $\sim 0,6$  % de la teoría.

20.

Si en este ejemplo se emplean, en lugar del cloruro de triclorógeno, cantidades correspondientes de 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina o de 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina como compuesto de partida, se obtiene igualmente fluoruro de triclorógeno con alto rendimiento.

25.

Si en dicho ejemplo se emplea, en lugar del cloruro de triclorógeno, una cantidad correspondiente de bromuro de triclorógeno como compuesto de partida, se obtiene igualmente fluoruro de triclorógeno con alto rendimiento.

Ejemplo 2

5. Por el mismo reactor del Ejemplo 1 se hacen pasar a 200° C, simultáneamente, 0,5 moles de cloruro de triclorógeno y 2 moles de fluoruro de hidrógeno por hora. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1.

Rendimiento:

2,4,6-trifluoro-s-triacina (fluoruro de triclorógeno)  
56 g por hora ~ 83,0 % de la teoría

10. 2,4-difluoro-5-cloro-s-triacina  
11,5 g por hora ~ 15,2 % de la teoría

2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina  
1 g por hora ~ 1,3 % de la teoría.

Ejemplo 3

15. Por el mismo reactor del Ejemplo 1 se hacen pasar simultáneamente, a 200° C, 1 mol de cloruro de triclorógeno y 5 moles de fluoruro de hidrógeno por hora. La elaboración final se efectúa de manera análoga a la del Ejemplo 1.

20. Rendimiento:

2,4,6-trifluoro-s-triacina (fluoruro de triclorógeno)  
114 g por hora ~ 84,4 % de la teoría

2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina  
21 g por hora ~ 13,9 % de la teoría

25. 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina  
1,5 g por hora ~ 0,9 % de la teoría.

Ejemplo 4

5. Por el mismo reactor del Ejemplo 1 se hacen pasar a 200° C 0,5 moles de 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina y 1 mol de fluoruro de hidrógeno por hora. La elaboración final se efectúa de manera análoga a la del Ejemplo 1.

Rendimiento:

2,4,6-trifluoro-s-triacina (fluoruro de triclanógeno)  
64 g por hora ~ 94,8 % de la teoría

10. 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina  
3 g por hora ~ 4,0 % de la teoría.

Ejemplo 5

15. Por el mismo reactor del Ejemplo 1 se hacen pasar simultáneamente, a 200° C, 0,5 moles de 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina y 1,5 moles de fluoruro de hidrógeno por hora. La elaboración final se efectúa de manera análoga a la del Ejemplo 1.

Rendimiento:

20. 2,4,6-trifluoro-s-triacina (fluoruro de triclanógeno)  
61,5 g por hora ~ 91,0 % de la teoría

2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina  
6 g por hora ~ 7,9 % de la teoría.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de s-triacinas fluoradas, caracterizado por hacerse reaccionar con fluoruro de hidrógeno, en presencia de carbón activado, 2,4,6-trihalógeno-s-triacinas que contienen un halógeno, a lo menos, distinto de flúor.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción se efectúa en la fase gaseosa.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente la reacción se verifica entre cloruro de triclorógeno y fluoruro de hidrógeno en la fase gaseosa, en presencia de carbón activado.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que la reacción se efectúa con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a cloruro de triclorógeno de 3:1 a 10:1.
25. 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que preferentemente la reacción se efectúa con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a cloruro de triclorógeno de 4:1 a 5:1.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante de su realización

la reacción se conduce entre 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina y fluoruro de hidrógeno en la fase gaseosa, en presencia de carbón activado.

5. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que la citada reacción se efectúa con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina de 1:1 a 4:1.

10. 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que la reacción se efectúa preferentemente con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina de 2:1.

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en otra variante de su realización, la reacción se conduce entre 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina y fluoruro de hidrógeno en la fase gaseosa, en presencia de carbón activado.

20. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que la citada reacción se efectúa con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina de 2:1 a 5:1.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que la citada reacción se efectúa preferentemente con una relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina de 3:1.

25. 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en otra variante de su realización,

5. la reacción se lleva a cabo con fluoruro de hidrógeno en la fase gaseosa, en presencia de carbón activado, sobre una composición formada por 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina y 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina o una composición formada por cloruro de triclanógeno, 2,4-difluoro-6-cloro-s-triacina y 2-fluoro-4,6-dicloro-s-triacina.

10. 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que la citada reacción se efectúa a temperaturas entre 150° C y 300° C.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que la citada reacción se efectúa preferentemente entre 180° C y 220° C.

15. 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado en que la citada reacción se efectúa en continuo.

16. Procedimiento para la preparación de s-triacinas fluoradas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 Abril 1978

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO