

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 784**

51 Int. Cl.:  
**C07C 51/60** (2006.01)  
**C07C 63/68** (2006.01)  
**C07C 67/14** (2006.01)  
**C07C 69/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06833434 .1**  
96 Fecha de presentación: **21.11.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1961729**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Método para producir difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico**

30 Prioridad:  
**06.12.2005 JP 2005351618**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.11.2012**

73 Titular/es:  
**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED**  
**(100.0%)**  
**27-1, SHINKAWA 2-CHOME**  
**CHUO-KU, TOKYO 104-8260, JP**

72 Inventor/es:  
**HAGIYA, KOJI**

74 Agente/Representante:  
**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 391 784 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para producir difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico.

**Antecedentes de la técnica**

10

El difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico es útil como un intermedio sintético de compuestos agroquímicos (por ejemplo, el documento EP 140482 A). Como un método para producir difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico, un método que comprende hacer reaccionar dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro potásico en ausencia de un disolvente (por ejemplo, Probl. Organ. Sintez, Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. i Tekhn. Khim. (1965), pág.105-108), un método que comprende hacer reaccionar dicloruro del ácido tetrafluorotereftálico con fluoruro potásico en presencia de sulfolano, diglima, difenil sulfona, nitrobenzoceno, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona o benzonitrilo (por ejemplo, el documento EP 140482 A), un método que comprende hacer reaccionar dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro potásico en sulfolano usando calixarenos como catalizador (por ejemplo, el documento CN 1458137 A) y similares se han conocido.

20

**Divulgación de la invención**

La presente invención proporciona un método para producir difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico que comprende hacer reaccionar dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro potásico en presencia de dimetil sulfona.

25

**Mejor modo para realizar la presente invención**

El dicloruro del ácido tetraclorotereftálico puede producirse por un método conocido descrito, por ejemplo, en el documento JP 2-11571 o similar.

30

Puede usarse un fluoruro potásico disponible en el mercado y, por ejemplo, puede usarse uno obtenido por un método conocido, tal como un método que comprende hacer reaccionar hidróxido potásico con fluoruro de hidrógeno. El fluoruro potásico que tiene un pequeño tamaño de partícula se usa preferentemente. Se usa preferentemente el fluoruro potásico en el que el contenido de agua es pequeño. Los ejemplos del fluoruro potásico preferibles incluyen fluoruro potásico producido por un método de secado por pulverización.

35

La cantidad usada de fluoruro potásico normalmente es de 6 moles o más respecto a 1 mol de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico. Aunque no hay límite superior particularmente, la cantidad usada de fluoruro potásico preferentemente es de 6 a 10 moles desde el punto de vista económico.

40

Puede usarse una dimetil sulfona disponible en el mercado y, por ejemplo, puede usarse una producida por un método conocido, tal como un método que comprende oxidar dimetil sulfóxido con un agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno o similar (por ejemplo, el documento US 6552231).

45

Aunque la cantidad usada de dimetil sulfona no está particularmente limitada, es prácticamente de 0,1 a 20 partes en peso y, preferentemente, de 2 a 10 partes en peso respecto a 1 parte de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico.

La temperatura de reacción de la reacción del dicloruro de ácido tetraclorotereftálico y fluoruro potásico es normalmente de 120 a 200 °C.

50

Aunque la reacción puede realizarse en ausencia de un disolvente, la reacción se realiza preferentemente en presencia de un disolvente orgánico inerte para la reacción. Los ejemplos de disolvente orgánico inerte para la reacción incluyen disolventes de éter tales como dioxano y dimetil éter de dietilenglicol; disolventes de amida tales como N,N-dimetilacetamida; disolventes de hidrocarburo aromático tales como tolueno, xileno, clorobenceno y benzonitrilo; y disolventes de hidrocarburos alifáticos tales como octano y decano. Los disolventes de hidrocarburo aromático y disolventes de hidrocarburo alifático son preferibles. Cada uno del disolvente orgánico inerte para la reacción puede usarse en solitario y dos o más de los mismos pueden mezclarse para su uso. Entre ellos, un disolvente orgánico que es inerte para la reacción, tiene un menor punto de ebullición que el de la dimetil sulfona y tiene un menor punto de fusión que el de la dimetil sulfona se usa más preferiblemente y un disolvente orgánico que es inerte para la reacción y tiene un punto de ebullición de 100 a 200 °C es adicionalmente preferible, y un disolvente orgánico que es inerte para la reacción, tiene un punto de ebullición de 100 a 200 °C y tiene un punto de fusión de 50 °C o menor es especialmente preferible.

60

La cantidad usada de disolvente orgánico inerte para la reacción normalmente es de 0,001 a 0,5 partes en peso y, preferentemente, de 0,001 a 0,2 partes en peso respecto a 1 parte de dimetil sulfona.

65

La reacción del dicloruro del ácido tetrafluorotereftálico y fluoruro potásico normalmente se realiza mezclando dicloruro del ácido tetraclorotereftálico, fluoruro potásico, dimetil sulfona y, según sea necesario, el disolvente orgánico inerte para la reacción, y manteniendo la mezcla resultante a una temperatura de reacción predeterminada mientras se agita. El orden de mezcla no está particularmente limitado.

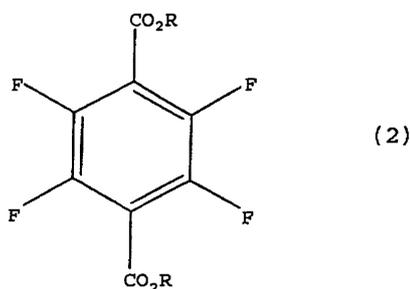
En la presente reacción, cuanto menor sea el contenido de agua en el sistema de reacción más suavemente transcurrirá la reacción. Como el fluoruro de potásico tiene una naturaleza higroscópica, la reacción se realiza preferentemente después de retirar el agua contenida en el fluoruro potásico previamente. Los ejemplos del método para retirar el agua contenida en el fluoruro potásico incluyen un método que comprende mezclar fluoruro potásico con dimetil sulfona y calentar la mezcla resultante para retirar el agua; un método que comprende mezclar un disolvente orgánico que forma un azeótropo con agua, fluoruro potásico y dimetil sulfona y calentar la mezcla resultante para retirar el agua como un azeótropo; y similares. La reacción se realiza mezclando una mezcla que contiene fluoruro potásico y dimetil sulfona, que se obtiene retirando el agua, con dicloruro del ácido tetraclorotereftálico.

La reacción normalmente se realiza a presión normal y puede realizarse a presión.

El progreso de la reacción puede comprobarse por un medio analítico convencional, tal como cromatografía de gases, cromatografía líquida de alto rendimiento y similares.

Después de completarse la reacción, el difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico puede aislarse, por ejemplo, concentrando la mezcla de reacción a presión reducida. El difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico aislado puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, por un medio de purificación convencional tal como destilación y similares.

Un compuesto de diéster del ácido tetrafluorotereftálico representado por la fórmula (2):



en la que R representa un grupo alquilo C1-C6 lineal o ramificado o un grupo ciclopentilo o ciclohexilo (en lo sucesivo en este documento, denominado simplemente diéster del ácido tetrafluorotereftálico (2)) puede producirse haciendo reaccionar el difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico obtenido con un compuesto de alcohol representado por la fórmula (1):



en la que R representa el mismo significado que el definido anteriormente (en lo sucesivo en este documento, simplemente denominado el alcohol (1)). El método para producir el diéster del ácido tetrafluorotereftálico (2) se ilustrará a continuación.

La mezcla de reacción que contiene difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico, que se ha obtenido en la reacción mencionada anteriormente del dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro potásico, puede usarse tal cual, y el difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico puede aislarse de la mezcla de reacción para su uso. Desde el punto de vista de la operabilidad, la mezcla de reacción que contiene difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico, que se ha obtenido en la reacción mencionada anteriormente, se usa preferentemente tal cual.

En la fórmula del alcohol (1), R representa un grupo alquilo C1-C6 lineal o ramificado o un grupo ciclopentilo o un ciclohexilo. Los ejemplos del grupo alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo y un grupo n-pentilo.

Los ejemplos del alcohol (1) incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol, ciclohexanol y similares. Normalmente se usa un alcohol (1) disponible en el mercado.

La cantidad usada del alcohol (1) normalmente es de 2 moles o más respecto a 1 mol de difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico. El límite superior no está limitado particularmente. Aunque la cantidad en exceso del mismo puede usarse también para servir como el disolvente, la cantidad del mismo es prácticamente de 2 a 50 moles respecto a 1 mol de difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico.

La reacción de difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico con el alcohol (1) normalmente se realiza en presencia de un disolvente orgánico. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen disolventes de hidrocarburo aromático tales como tolueno, xileno y clorobenceno; disolventes de hidrocarburo alifático tales como pentano, hexano y heptano; disolventes de hidrocarburo alifático halogenados tales como diclorometano, dicloroetano y cloroformo; disolventes de éter tales como éter dietílico y metil terc-butil éter; y disolventes de éster tales como acetato de etilo. Cada uno de los disolventes orgánicos puede usarse solo o dos o más de los mismos pueden mezclarse para su uso. La cantidad usada del disolvente orgánico no está particularmente limitada.

Cuando se usa un disolvente orgánico inerte para la reacción en la reacción mencionada anteriormente de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro potásico y la mezcla de reacción obtenida se usa para la reacción con el alcohol (1) tal cual, la reacción puede realizarse sin adición de un disolvente orgánico.

Puesto que el fluoruro de hidrógeno se genera como un subproducto junto con la progresión de la reacción del difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico con el alcohol (1), la reacción puede realizarse para evitar la residencia del fluoruro de hidrógeno generado como un subproducto en el sistema de reacción. Los ejemplos del método para realizar la reacción para evitar la residencia del fluoruro de hidrógeno generado como un subproducto en el sistema de reacción incluyen un método que comprende realizar la reacción en presencia de una base, un método que comprende realizar la reacción mientras se sopla un gas inerte en la mezcla de reacción y un método que comprende realizar la reacción a presión reducida. El método que comprende realizar la reacción en presencia de una base y el método que comprende realizar la realización mientras se sopla un gas inerte en la mezcla de reacción son preferibles, y el método que comprende realizar la reacción mientras se sopla un gas inerte en la mezcla de reacción es el más preferible.

Cuando la reacción se realiza mientras se sopla un gas inerte en la mezcla de reacción, el gas inerte usado puede ser un gas inerte para la reacción del difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico con el alcohol (1) y los ejemplos del mismo incluyen nitrógeno, dióxido de carbono y aire. El caudal de soplado del gas inerte normalmente es del 1% en volumen/min o mayor relativo a un volumen de la mezcla de reacción. Aunque no hay límite superior particular, es preferible un 30% en volumen/min. o menor desde el punto de vista de la operabilidad.

Cuando la reacción se realiza en presencia de una base, los ejemplos de la base usada incluyen compuestos de amina terciaria tales como trietilamina y diisopropiletilamina; compuestos aromáticos que contienen nitrógeno tales como piridina, colidina y quinolina; carboxilatos de metal alcalino tales como acetato sódico; alcoholatos de metal alcalino tales como metilato sódico y etilato sódico; hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico; hidróxidos de metal alcalinotérreo tales como hidróxido cálcico e hidróxido de magnesio; carbonatos de metal alcalino tales como carbonato sódico y carbonato potásico; hidrogenocarbonatos de metal alcalino tales como hidrogenocarbonato sódico e hidrogenocarbonato potásico; carbonatos de metal alcalinotérreo tales como carbonato de calcio y carbonato de magnesio; e hidrogenocarbonatos de metal alcalinotérreo tales como hidrogenocarbonato de calcio e hidrogenocarbonato de magnesio. Cada una de estas bases puede usarse en solitario y dos o más de las mismas pueden mezclarse para su uso. Entre ellas, al menos una clase seleccionada entre el grupo que consiste en compuestos aromáticos que contienen nitrógeno, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo e hidrogenocarbonatos de metal alcalinotérreos se usa preferentemente, y al menos una clase seleccionada entre el grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo e hidrogenocarbonatos de metal alcalinotérreo se usa más preferentemente.

La cantidad usada de la base normalmente es de 2 a 5 moles respecto a 1 mol del difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico.

Cuando la reacción se realiza a presión reducida, la presión es normalmente de 6 a 100 kPa.

El orden de mezcla del difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico y el alcohol (1) no está particularmente limitado. Cuando la reacción se realiza en presencia de la base, la reacción se realiza preferentemente por un método que comprende añadir el alcohol (1) a una mezcla de difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico y la base ajustada a la temperatura de reacción predeterminada o un método que comprende añadir una mezcla de la base y el alcohol (1) al difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico ajustado a la temperatura de reacción predeterminada. Cuando la reacción se realiza en ausencia de la base, el difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico se añade preferentemente al alcohol (1).

La temperatura de reacción de la reacción del difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico con el alcohol (1) normalmente es de 0 a 100 °C. Cuando la reacción se realiza en presencia de la base, la reacción se realiza preferentemente de 0 a 30 °C desde el punto de vista de la supresión del progreso de la reacción secundaria.

Aunque la reacción del difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico con el alcohol (1) normalmente se realiza a una presión normal, la reacción puede realizarse a una presión reducida como se ha descrito anteriormente y puede realizarse a presión.

El progreso de la reacción puede comprobarse por un medio analítico convencional tal como cromatografía de gases, cromatografía líquida de alto rendimiento y similares.

5 Después de completarse la reacción, el diéster del ácido tetrafluorotereftálico (2) puede aislarse en forma de cristales retirando el alcohol (1) no reaccionado y el disolvente orgánico por concentración seguido de mezcla del residuo de concentración obtenido con agua para realizar la filtración. Como alternativa, el diéster del ácido tetrafluorotereftálico (2) puede aislarse también mezclando la mezcla de reacción, agua y, según sea necesario, un disolvente orgánico insoluble en agua para realizar el tratamiento de extracción seguido de concentración de la fase orgánica obtenida. Los ejemplos del disolvente orgánico insoluble en agua incluyen disolventes de hidrocarburo aromáticos tales como tolueno, xileno y clorobenceno; disolventes de hidrocarburo alifático tales como pentano, 10 hexano y heptano; disolventes de hidrocarburo alifático halogenados tales como diclorometano, dicloroetano y cloroformo; disolventes de éter tales como éter dietílico y metil terc-butil éter; y disolventes de éster tales como acetato de etilo. La cantidad usada de los mismos no está particularmente limitada.

15 Cuando la mezcla de reacción mencionada anteriormente obtenida por la reacción del dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro potásico se usa tal cual para la reacción con el alcohol (1) o la base se usa en la reacción con el alcohol (1), los sólidos tales como sales derivadas de fluoruro potásico o la base normalmente precipitan en la mezcla de reacción y el diéster del ácido tetrafluorotereftálico (2) puede aislarse de la mezcla de reacción tal cual sin retirar los sólidos o después de retirar los sólidos por filtración. El diéster del ácido 20 tetrafluorotereftálico (2) se aísla preferentemente después de retirar los sólidos por filtración.

El diéster del ácido tetrafluorotereftálico (2) aislado puede purificarse adicionalmente, por ejemplo, por un medio de purificación convencional tal como cristalización, cromatografía en columna y similares.

25 Los ejemplos del diéster del ácido tetrafluorotereftálico (2) incluyen 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo, 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dietilo, 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de di(n-propilo), 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de diisopropilo, 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de di(n-butilo) y 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de di(terc-butilo).

30 Cuando la mezcla de reacción obtenida en la reacción mencionada anteriormente del dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro potásico se usa tal cual para la reacción con el alcohol (1), la dimetil sulfona está contenida en un filtrado obtenido filtrando los cristales del diéster del ácido tetrafluorotereftálico (2) o una fase acuosa separada de una orgánica posterior en la extracción mencionada anteriormente. La dimetil sulfona puede recuperarse concentrando el filtrado o la fase acuosa para retirar el agua. La dimetil sulfona recuperada puede usarse de nuevo en la reacción mencionada anteriormente del dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro 35 potásico. Cuando las sales están contenidas en el filtrado o la fase acuosa, la dimetil sulfona se recupera después de retirar las sales por desmineralización o filtración.

### Ejemplos

40 La presente invención se ilustra mediante los Ejemplos con mayor detalle a continuación. Los rendimientos y los contenidos se calcularon por un método de patrón interno por cromatografía de gases.

#### Ejemplo 1

45 En un matraz de 50 ml equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 2,3 g de fluoruro potásico (productos secados por pulverización), 8,5 g de dimetil sulfona y 20 g de tolueno. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C y agua en la mezcla se retiró como un azeótropo con tolueno. Después de esto, casi todo el tolueno se había retirado por destilación a una temperatura interna de 140 °C y la mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 100 °C.

50 En la mezcla, 1,7 g de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico y 600 mg de xileno se cargaron para efectuar la reacción a una temperatura interna de 145 °C durante 6 horas. La adherencia de la dimetil sulfona a la pared interna del condensador de reflujo y el matraz no se observó.

55 Después de completarse la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 10 g de metanol a la mezcla de reacción. Después de que los sólidos de la dimetil sulfona precipitados se pulverizaran, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora para efectuar la reacción. Los sólidos en la mezcla de reacción se retiraron por filtración y los sólidos filtrados se lavaron con 5 g de metanol. El filtrado y el líquido de lavado obtenido se mezclaron y concentraron para retirar el metanol. Se añadieron treinta gramos de agua al residuo 60 concentrado y los cristales precipitados se aislaron por filtración. Los cristales aislados se lavaron con agua y se secaron para obtener 1,3 g de cristales de color amarillo pálido de 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo. Contenido: 90,0% en peso, rendimiento: 87%

#### Ejemplo 2

65 En un matraz de 50 ml equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 480 mg de fluoruro potásico, que era el

mismo que el usado en el Ejemplo 1 mencionado anteriormente, 3,0 g de dimetil sulfona y 10 g de tolueno. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C y el agua en la mezcla se retiró como un azeótropo con tolueno. Después de esto, casi todo el tolueno se había retirado por destilación a una temperatura interna de 140 °C y la mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 100 °C.

5 En la mezcla, 340 mg de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico se cargaron para efectuar la reacción a una temperatura interna de 150 °C durante 4 horas. La adherencia de la dimetil sulfona a la pared interna del matraz se observó.

10 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 10 g de metanol a la mezcla de reacción. Después de que los sólidos de dimetil sulfona precipitados se pulverizaran, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora para efectuar la reacción. Después de completarse la reacción, se añadieron 10 g de acetato de etilo a la mezcla de reacción obtenida para analizarlo. Rendimiento de 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo: rendimiento 50%. Rendimiento de 2,3,5-trifluoro-6-clorotereftalato de dimetilo: 21%. Rendimiento de difluorodiclorotereftalato de dimetilo (suma de tres isómeros): 23%

### Ejemplo 3

20 En un matraz de 50 ml equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 2,3 g de fluoruro potásico, que era igual que el usado en el Ejemplo 1 mencionado anteriormente, 8,5 g de dimetil sulfona y 20 g de tolueno. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C y el agua en la mezcla se retiró como un azeótropo con tolueno. Después de esto, casi todo el tolueno se había retirado por destilación a una temperatura interna de 140 °C y la mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 100 °C.

25 En la mezcla, se cargaron 1,7 g de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico y 590 mg de xileno para efectuar la reacción a una temperatura interna de 145 °C durante 4 horas. La adherencia de dimetil sulfona a la pared interna del condensador de reflujo y del matraz no se observó.

30 La mezcla de reacción se enfrió a una temperatura interna de 110 °C y se añadieron 20 g de xileno a la mezcla de reacción. Una parte de la solución se tomó y analizó con el espectroscopio de masas con cromatografía de gases para encontrar la formación de difluoruro del ácido 2,3,5,6-tetrafluorotereftálico ( $M^+ = 242$ ) como un producto principal y la desaparición de la materia prima dicloruro del ácido tetraclorotereftálico. La solución se enfrió a una temperatura interna de 60 °C y se añadieron 5 g de metanol a la solución y la solución se agitó a una temperatura interna de 60 °C durante 1 hora para efectuar la reacción. Después de completarse la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 30 g de agua a la mezcla de reacción. Después de reposar, la mezcla de reacción se separó en una fase orgánica y una fase acuosa. A la fase acuosa, se le añadieron 10 g de tolueno para extraerla, y la fase oleosa obtenida se mezcló con la fase orgánica obtenida anteriormente. La fase orgánica después de la mezcla se lavó con agua y se concentró para obtener 1,5 g de cristales pardos de 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo.

40 Contenido: 77,3% en peso, rendimiento: 84%

### Ejemplo 4

45 En un matraz de 50 ml equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 2,3 g de fluoruro potásico, que era el mismo que el usado en el Ejemplo 1 mencionado anteriormente, 8,5 g de dimetil sulfona y 20 g de tolueno. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C y el agua en la mezcla se retiró como un azeótropo con tolueno. Después de esto, casi todo el tolueno se había retirado por destilación a una temperatura interna de 140 °C y la mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 100 °C.

50 En la mezcla, se cargaron 1,7 g de dicloruro del ácido tetrafluorotereftálico y 150 mg de xileno para efectuar la reacción a una temperatura interna de 145 °C durante 2 horas. La adherencia de dimetil sulfona sobre la pared interna del condensador de reflujo y del matraz no se observó.

55 La mezcla de reacción se enfrió a una temperatura interna de 110 °C. En un matraz de 100 ml, se cargaron 25 g de metanol y se enfriaron a una temperatura interna de 10 °C. A esto se le añadió la mezcla de reacción mencionada anteriormente. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 60 °C y la mezcla se agitó durante 1 hora para efectuar la reacción. Los sólidos se retiraron de la mezcla de reacción por filtración. Los sólidos se lavaron con 5 g de metanol y el líquido de lavado obtenido se mezcló con el filtrado obtenido anteriormente. A la solución mixta obtenida, se le añadieron 17 g de agua y la mezcla resultante se concentró para retirar el metanol. El residuo concentrado se extrajo dos veces con 10 g de tolueno y las fases orgánicas obtenidas se concentraron para obtener 1,4 g de cristales de color amarillo pálido de 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo.

60 Contenido: 92,5% en peso, rendimiento: 96%

65 En 27 g de la fase acuosa después de la extracción del residuo concentrado con tolueno, estaba contenida dimetil sulfona.

## Ejemplo 5

5 En un matraz de 50 ml equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 27 g de la fase acuosa que contenía dimetil sulfona, que se había obtenido en el Ejemplo 4 anterior y 20 g de tolueno. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C, y el agua en la fase acuosa mencionada anteriormente se retiró como un azeótropo con tolueno y se cargaron al mismo 2,3 g de fluoruro potásico, que era el mismo que el usado en el Ejemplo 1 mencionado anteriormente. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C, y el agua en la mezcla se retiró como un azeótropo con tolueno. Después de eso, casi todo el tolueno se había retirado por destilación a una temperatura interna de 140 °C y la mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 100 °C.

10 En la mezcla, 1,7 g de dicloruro del ácido tetrafluorotereftálico y 150 mg de xileno se cargaron para efectuar la reacción a una temperatura interna de 145 °C durante 3 horas. La adherencia de dimetil sulfona sobre la pared interna del matraz no se observó.

15 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 10 g de metanol a la mezcla de reacción. Después de que los sólidos precipitados de dimetil sulfona se pulverizaran, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora para efectuar la reacción. A la mezcla de reacción se le añadieron 10 g de acetato de etilo para analizar.

20 Rendimiento de 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo: 73%. Rendimiento de 2,3,5-trifluoro-6-clorotereftalato de dimetilo: 12%. Rendimiento de difluorodiclorotereftalato de dimetilo (suma de tres isómeros): 11%

## Ejemplo 6

25 En un matraz de 500 ml equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 23 g de fluoruro potásico, que era el mismo que el usado en el Ejemplo 1 mencionado anteriormente, 85 g de dimetil sulfona y 30 g de tolueno. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C y el agua en la mezcla se retiró como un azeótropo con tolueno. Después de esto, la mezcla se mantuvo a una temperatura interna de 140 °C hasta que no se observó la destilación de tolueno. Adicionalmente, la presión se redujo a 20 mm de mercurio (correspondiente a 2,67 kPa) a una temperatura interna de 140 °C y casi todo el tolueno se había retirado por destilación. La presión se controló a presión normal con nitrógeno y la mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 100 °C.

30 En la mezcla, se cargaron 17 g de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico y 1,5 g de tolueno para efectuar la reacción a una temperatura interna de 145 °C durante 3 horas. La adherencia de dimetil sulfona a la pared interna del condensador de reflujo y del matraz no se observó.

35 Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a una temperatura interna de 110 °C y se añadieron 300 g de tolueno a la mezcla de reacción. La mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 60 °C y se añadieron 100 g de metanol a la misma para realizar la reacción a temperatura ambiente durante 10 horas mientras el nitrógeno se soplaba en la mezcla. La mezcla de reacción se concentró para retirar el metanol. Al residuo concentrado, se le añadieron 20 g de agua y 6,9 g de carbonato potásico y la mezcla resultante se separó en una fase orgánica y una fase acuosa. La fase orgánica se concentró para obtener 13,2 g de cristales de color amarillo pálido de 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo.  
Contenido: 90,0% en peso, rendimiento: 89%

## Ejemplo 7

45 En un matraz de 50 ml equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 2,3 g de fluoruro potásico (en polvo), 8,5 g de dimetil sulfona y 20 g de tolueno. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C y el agua en la mezcla se retiró como un azeótropo con tolueno. Después de esto, casi todo el tolueno se había retirado por destilación a una temperatura interna de 140 °C y la mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 100 °C.

50 En la mezcla, se cargaron 1,7 g de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico y 150 mg de xileno para efectuar la reacción a una temperatura interna de 145 °C durante 3 horas. La adherencia de dimetil sulfona sobre la pared interna del condensador de reflujo y del matraz no se observó.

55 La mezcla de reacción se enfrió a una temperatura interna de 110 °C y 20 g de tolueno se añadieron a la misma. Después de que la mezcla resultante se enfriara a una temperatura interna de 10 °C, 1,4 g de carbonato potásico y 2 g de metanol se añadieron a la misma, y la mezcla resultante se agitó durante 4 horas a una temperatura interna de 10 °C para efectuar la reacción. Los sólidos en la mezcla de reacción se retiraron por filtración. Los sólidos filtrados se lavaron con 5 g de metanol. El filtrado y el líquido de lavado obtenido se mezclaron y la mezcla resultante se concentró para retirar el metanol y el tolueno. Al residuo concentrado, se le añadieron 30 g de agua y los cristales precipitados se aislaron por filtración. Los cristales aislados se lavaron con agua y se secaron para obtener 1,1 g de cristales de color amarillo pálido de 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo.

60 Contenido: 85,0% en peso, rendimiento: 72%  
65 Rendimiento de 2,3,5-trifluoro-6-clorotereftalato de dimetilo: 6%. Rendimiento de difluorodiclorotereftalato de dimetilo

(suma de tres isómeros): 6%

#### Ejemplo Comparativo 1

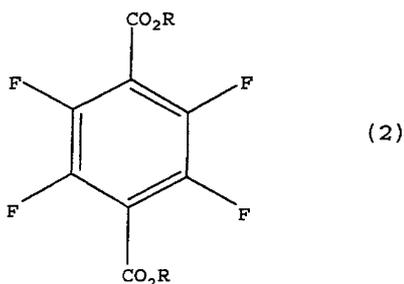
- 5 En un matraz de 50 ml equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 2,3 g de fluoruro potásico, que era igual que el usado en el Ejemplo 1 mencionado anteriormente, 8,5 g de sulfolano y 20 g de tolueno. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura interna de 130 °C y el agua en la mezcla se retiró como un azeótropo con tolueno. Después de esto, casi todo el tolueno se había retirado por destilación a una temperatura interna de 140 °C y la mezcla obtenida se enfrió a una temperatura interna de 100 °C.
- 10 En la mezcla, 1,7 g de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico se cargaron para efectuar la reacción a una temperatura interna de 155 °C durante 4 horas.
- 15 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 10 g de metanol a la mezcla de reacción. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora para efectuar la reacción. Después de completarse la reacción, se añadieron 10 g de acetato de etilo a la mezcla de reacción obtenida y se realizó el análisis.
- 20 Rendimiento de 2,3,5,6-tetrafluorotereftalato de dimetilo: 0%. Rendimiento de 2,3,5-trifluoro-6-clorotereftalato de dimetilo: 0%. Rendimiento de difluorodiclorotereftalato de dimetilo (suma de tres isómeros): 27%  
Rendimiento de 2-fluoro-3,5,6-triclorotereftalato de dimetilo 35%  
Recuperación de 2,3,5,6-tetraclorotereftalato de dimetilo: 38%

#### Aplicabilidad industrial

- 25 De acuerdo con la presente invención, el difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico, que es útil como un intermedio sintético de productos agroquímicos, puede producirse industrialmente de forma ventajosa.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para producir difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico que comprende hacer reaccionar dicloruro del ácido tetraclorotereftálico con fluoruro potásico en presencia de dimetil sulfona.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad usada de dimetil sulfona es de 0,1 a 20 partes en peso respecto a una parte de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico.
- 10 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción es de 120 a 200 °C.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción se realiza en presencia de un disolvente orgánico inerte para la reacción.
- 15 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el disolvente orgánico inerte para la reacción es un disolvente de éter, un disolvente de amida, un disolvente de hidrocarburo aromático o un disolvente de hidrocarburo alifático.
- 20 6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el disolvente orgánico inerte para la reacción es un disolvente orgánico que es inerte para la reacción, tiene un punto de ebullición menor que el de la dimetil sulfona y tiene un punto de fusión menor que el de la dimetil sulfona.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el punto de ebullición del disolvente orgánico inerte para la reacción es de 100 a 200 °C.
- 25 8. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el punto de ebullición del disolvente orgánico inerte para la reacción es de 100 a 200 °C y el punto de fusión del disolvente orgánico inerte para la reacción es 50 °C o menor.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la cantidad usada del disolvente orgánico inerte para la reacción es de 0,001 a 0,5 partes en peso respecto a 1 parte de dimetil sulfona.
- 30 10. Un método para producir un compuesto de diéster del ácido tetrafluorotereftálico representado por la fórmula (2):



35 en la que R representa un grupo alquilo C1-C6 lineal o ramificado o un grupo ciclopentilo o ciclohexilo, que comprende (a) producir difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico por un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y (b) hacer reaccionar el difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico obtenido de esta manera con un compuesto de alcohol representado por la fórmula (1):



40 en la que R representa el mismo significado que el definido anteriormente.

- 45 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la reacción se realiza mientras se sopla un gas inerte en la mezcla de reacción de difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico y un compuesto de alcohol representado por la fórmula (1).
12. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el difluoruro del ácido tetrafluorotereftálico se hace reaccionar con un compuesto de alcohol representado por la fórmula (1), en presencia de una base.
- 50 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la base es un compuesto aromático que contiene nitrógeno, un carbonato de metal alcalino, un hidrogenocarbonato de metal alcalino, un carbonato de metal alcalinotérreo o un hidrogenocarbonato de metal alcalinotérreo.