

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 588**

51 Int. Cl.:

C07C 17/269 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2009 E 09721223 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 2260015**

54 Título: **Proceso para preparar 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno**

30 Prioridad:

19.03.2008 US 37847 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2013

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**SUN, XUEHUI;
NAPPA, MARIO, JOSEPH y
LEE, WIN-CHUNG**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 588 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

Proceso para preparar 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a una producción de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno mediante el uso de 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano y cobre en presencia de un disolvente de amida y 2,2'-bipiridina.

Descripción de la Técnica Relacionada

10 La industria de los fluorocarbonos ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar sustitutos a los refrigerantes y agentes de expansión de espumas para los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que agotan la capa de ozono y que se están eliminando como consecuencia del Protocolo de Montreal. La solución para muchas aplicaciones ha sido la comercialización de los compuestos hidrofluorocarbonos (HFC) para sus usos como agentes de expansión de espumas, refrigerantes, disolventes, agentes de extinción de incendios y propelentes. Estos nuevos compuestos, tales como el HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano), tienen cero potencial de agotamiento del ozono y por lo tanto no se ven afectados por la reglamentación vigente de eliminación como resultado del Protocolo de Montreal.

15 Los HFCs no contribuyen a la destrucción del ozono estratosférico, pero son motivo de preocupación debido a su contribución al "efecto invernadero", es decir, contribuyen al calentamiento global. Como resultado de su contribución al calentamiento global, los HFCs han sido objeto de estudio, y su uso generalizado también puede estar limitado en el futuro. Por lo tanto, hay una necesidad de composiciones que cumplan tanto las normas de baja reducción de ozono, así como de tener bajos potenciales de calentamiento global. Determinadas hidrofluoro-olefinas, tales como el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (F11E), se cree que cumplen con ambos objetivos.

En la patente de los EE.UU. de número 5.516.951, Aoyama describe un proceso para preparar F11E por reacción de 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123) con cobre y una amina. Sin embargo, el rendimiento es bajo. De acuerdo con los resultados reportados por Xu et al. en J. Org. Chem. 1997, 62, 1576-1577, tales procesos generan $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ como subproducto que es difícil de separar, y otras impurezas.

25 Adams et al., en Tetrahedron, 2004, 60(18), 4079-4085 reporta el acoplamiento reductor de un compuesto aromático bi-bromo sustituido con un yoduro de perfluoroalquilo usando cobre y 2,2'-bipiridina. Se usó DMSO como disolvente.

Breve resumen de la invención

Se proporciona un proceso para preparar F11E. El proceso comprende hacer reaccionar HCFC-123 con cobre en presencia de un disolvente de amida y 2,2'-bipiridina.

30 También se proporciona un proceso para preparar F11E. El proceso comprende hacer reaccionar HCFC-123 con cobre en presencia de un disolvente de amida y una sal de Cu (I).

Descripción detallada

Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

35 F11E puede existir como uno de dos isómeros configuracionales, *E* o *Z*. F11E como se usa en la presente invención se refiere a los isómeros, *E*-F11E ó *Z*-F11E, así como a cualesquiera combinaciones o mezclas de tales isómeros.

40 Como se usa en la presente invención, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, se destinan a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitada a sólo aquellos elementos sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se establezca expresamente lo contrario, "o" se refiere a una inclusiva y no a una exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B es satisfecha por cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

45 Además, el uso de "un" o "uno" se emplea para describir elementos y componentes descritos en la presente invención. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción se debe leer para incluir uno o al menos uno, y el singular incluye también al plural a menos que sea obvio que se entiende lo contrario.

50 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente invención tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto habituado con la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente invención en la práctica o en la prueba de las realizaciones de la presente invención, a continuación se describen los métodos y materiales adecuados.

Al darse cuenta de la necesidad de procesos que proporcionen un alto rendimiento y/o una alta selectividad para preparar F11E, los inventores proporcionan en la presente invención un proceso para preparar F11E. El proceso comprende hacer reaccionar HCFC-123 con cobre en presencia de un disolvente de amida y 2,2'-bipiridina.

El HCFC-123 está disponible comercialmente de E.I. du Pont de Nemours and Company con sede en Delaware.

- 5 El cobre que se usa en la presente invención es cobre metálico con valencia cero. En una realización de esta invención, se usa polvo de cobre para la reacción.

Los disolventes de amida típicos usados en la presente invención incluyen dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, y otros. En una realización de esta invención, el disolvente de amida es DMF.

- 10 También se ha proporcionado un proceso para preparar F11E. El proceso comprende hacer reaccionar HCFC-123 con cobre en presencia de un disolvente de amida, 2,2'-bipiridina y una sal de Cu (I).

Las sales de Cu (I) típicas usadas en la presente invención incluyen CuCl, CuBr, CuI, acetato de cobre (I) y otras. En una realización de esta invención, la sal de Cu (I) es CuCl.

- 15 Opcionalmente, una amina también puede estar presente en la mezcla de reacción. Típicamente tales aminas incluyen aminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, y otras; aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, y otras; aminas cíclicas tales como morfolina, piperazina, piperidina, pirrolidina, y otras.

Con anterioridad se han descrito muchos aspectos y formas de realización, y éstos son meramente ejemplares y no limitantes.

- 20 Otras características y ventajas de una o más de las realizaciones serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y de las reivindicaciones.

La temperatura empleada en el proceso de reacción varía típicamente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 150 °C. En una realización de la invención, la temperatura empleada en el proceso de reacción varía de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 150 °C.

El tiempo de reacción no es crítico y varía típicamente de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 10 horas.

- 25 La presión empleada en la reacción no es crítica. Típicamente, la reacción se lleva a cabo bajo presión autógena.

Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente invención se describen adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrito en las reivindicaciones.

Ejemplo 1

- 30 El Ejemplo 1 demuestra las reacciones en presencia de 2,2'-bipiridina, CuCl y DMF.

- 35 A temperatura ambiente, se cargó un tubo Fisher Porter de 80 mL con 1,85 g (0,029 moles) de polvo de Cu, 2 g (0,013 moles) de HCFC-123, 0,15 g (0,0015 moles) de CuCl, 0,3 g (0,0019 moles) de 2,2'-bipiridina y 10 mL de DMF. El tubo se purgó con N₂ durante 5 minutos y luego se cerró herméticamente. La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 4 horas. La presión del tubo aumentó a 174 kPa (10,5 psig) a 80 °C. Se redujo a 132 kPa (4,5 psig) después de que el tubo se enfriase hasta la temperatura ambiente. Al final de la reacción, se analizaron mediante GC-MS tanto la fase vapor como la fase líquida de la mezcla de productos en el tubo. Los resultados analíticos se dan en unidades de % de área de GC en las Tablas 1 y 2, mostradas a continuación. En las Tablas no se incluyen cantidades pequeñas de subproductos con un % de área de GC menor de 0,05.

TABLA 1 (Fase vapor)

E-F11E	Z-F11E	CF ₃ CH=CHCF ₂ Cl	HCFC-123
82,62	13,93	0,18	3,23

- 40 TABLA 2 (Fase líquida)

E-F11E	Z-F11E	CF ₃ CH=CHCF ₂ Cl	HCFC-123	Desconocido
46,88	49,71	0,65	2,40	0,33

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 demuestra las reacciones en presencia de 2,2'-bipiridina y DMF.

- 5 A temperatura ambiente, un cargó un tubo Fisher Porter de 80 mL con 3,9 g (0,06 moles) de polvo de Cu, 4 g (0,026 moles) de HCFC-123, 0,3 g (0,0019 moles) de 2,2'-bipiridina y 10 mL de DMF. El tubo se purgó con N₂ durante 5 minutos y luego se cerró herméticamente. La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 4 horas. La presión del tubo aumentó a 208 kPa (15,5 psig) a 80 °C. Se redujo a 133 kPa (5,5 psig) después de que el tubo se enfriase hasta la temperatura ambiente. Al final de la reacción, se analizaron mediante GC-MS tanto la fase vapor como la fase líquida de la mezcla de productos en el tubo. Los resultados analíticos se dan en unidades de % de área de GC en las Tablas 3 y 4, mostradas a continuación. En las Tablas no se incluyen cantidades pequeñas de subproductos con un % de área de GC menor de 0,05.
- 10

TABLA 3 (Fase vapor)

<i>E</i> -F11E	<i>Z</i> -F11E	CF ₃ CH ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CHCF ₂ Cl	HCFC-123
81,79	13,67	0,13	0,16	4,21

TABLA 4 (Fase líquida)

<i>E</i> -F11E	<i>Z</i> -F11E	CF ₃ CH ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CHCF ₂ Cl	HCFC-123	Desconocido
44,44	45,69	0,15	0,36	8,88	0,46

Ejemplo (comparativo)

El Ejemplo 3 demuestra las reacciones en presencia de dietilamina.

- 15 A temperatura ambiente, se cargó un tubo Fisher Porter de 80 mL con 1,85 g (0,029 moles) de polvo de Cu, 2 g (0,013 moles) de HCFC-123 y 3 g (0,04 moles) de dietilamina. El tubo se purgó con N₂ durante 5 minutos y luego se cerró herméticamente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 64 horas. La presión del tubo aumentó a 136 kPa (5 psig) desde 122 kPa (3 psig). La mezcla de reacción se convirtió en un sólido a finalizar la misma. Se añadieron 10 mL de DMF al sólido y se disolvieron aproximadamente la mitad de los materiales sólidos.
- 20 Se analizaron mediante GC-MS tanto la fase vapor como la fase líquida de la mezcla de productos en el tubo. Los resultados analíticos se dan en unidades de % de área de GC en las Tablas 5 y 6, mostradas a continuación. En las Tablas no se incluyen cantidades pequeñas de subproductos con un % de área de GC menor de 0,05.

TABLA 5 (Fase vapor)

CF ₂ =CH ₂	8,60
CF ₃ CH ₂ Cl	0,56
C ₄ H ₂ F ₄	1,74
CF ₃ (CH ₃)C=CF ₂	5,11
<i>E</i> -F11E	65,26
<i>Z</i> -F11E	10,25
CF ₃ CH=CHCF ₂ H	1,58
HCFC-123	2,73
CF ₃ CH=CHCF ₂ Cl	1,58
Desconocido	3,85

TABLA 6 (Fase líquida)

$\text{CF}_3(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CF}_2$	1,92
<i>E</i> -F11E	8,92
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0,75
$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_4$	0,19
<i>Z</i> -F11E	26,23
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{H}$	4,91
HCFC-123	10,63
Desconocido	46,46

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno que comprende hacer reaccionar 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano con cobre en presencia de un disolvente de amida y 2,2'-bipiridina.
- 5 2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano con cobre en presencia de un disolvente de amida, 2,2'-bipiridina y una sal de Cu (I).
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho disolvente de amida se selecciona del grupo que consiste en dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona.
4. El proceso de la reivindicación 3, en el que dicho disolvente de amida es dimetilformamida.
- 10 5. El proceso de la reivindicación 2, en el que dicha sal de Cu (I) se selecciona del grupo que consiste en CuCl, CuBr, CuI y acetato de cobre (I).
6. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicha sal de Cu (I) es CuCl.
7. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho proceso se lleva a cabo en presencia de una amina.
8. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho proceso se lleva a cabo a una temperatura de desde 20 °C a 150 °C.
- 15 9. El proceso de la reivindicación 8, en el que dicha temperatura es de 60 °C a 150 °C.