

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 932**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/278 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2007** **E 07861733 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012** **EP 2091900**

54 Título: **Método de fabricación de olefinas fluoradas**

30 Prioridad:

07.11.2006 RU 2006139128

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2013

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**STEPASHKOV, DENIS MIKHAILOVICH y
CHERSTKOV, VICTOR FILIPPOVICH**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 932 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 de fabricación de olefinas fluoradas.

Referencia(s) cruzada(s) a solicitud(es) relacionada(s)

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente rusa 2006139128, presentada el 7 de noviembre de 2006.

Información de los antecedentes

Campo de la descripción

Esta descripción se refiere en general a procedimientos para la producción de olefinas internas fluoradas.

Descripción de la técnica relacionada

La industria de la refrigeración ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes de sustitución para los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) agotadores del ozono que están siendo retirados progresivamente como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para la mayoría de productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes de hidrofluorocarbono (HFC). Los nuevos refrigerantes de HFC, siendo el HFC-134a el más ampliamente usado en este momento, tienen un potencial de agotamiento del ozono cero, y por tanto no están afectados por la retirada progresiva reguladora actual que resulta del Protocolo de Montreal.

Además, las normas medioambientales pueden causar a la larga la retirada progresiva global de ciertos refrigerantes de HFC. Actualmente, la industria del automóvil se enfrenta a normas que se refieren al potencial de calentamiento global (PCG) para los refrigerantes usados en el acondicionamiento de aire de los automóviles. Por lo tanto, hay una gran necesidad actual de identificar nuevos refrigerantes con un PCG reducido para el mercado del acondicionamiento de aire de los automóviles. Si las normas fueran aplicadas de manera más amplia en el futuro, se sentirá una necesidad aún mayor de nuevos refrigerantes de bajo PCG que se puedan usar en todas las áreas de la industria de la refrigeración y acondicionamiento de aire.

Los refrigerantes de sustitución propuestos actualmente para el HFC-134a incluyen HFC-152a, hidrocarburos puros tales como butano o propano, o refrigerantes "naturales" tales como CO₂ o amoníaco. Muchos de estos sustitutos sugeridos son tóxicos, inflamables, y/o tienen una baja eficacia energética. Por lo tanto, se están buscando constantemente nuevas alternativas.

También se están buscando constantemente disolventes no agotadores del ozono con menor PCG que los disolventes de HFC actuales. Entre los refrigerantes y disolventes candidatos actuales que no son agotadores del ozono y que tienen menor PCG están las hidrofluoroolefinas. Algunas de estas son compuestos de peso molecular más bajo y punto de ebullición más bajo, tales como los diversos isómeros del tetrafluoropropeno y pentafluoropropeno. Otros compuestos potencialmente útiles incluyen hidroolefinas de peso molecular más alto, que pueden incluir olefinas con enlaces dobles terminales, y olefinas con enlaces dobles internos.

La técnica anterior describe la adición catalizada por ácidos de Lewis de compuestos saturados a través de los enlaces dobles de diversas olefinas fluoradas, véase por ejemplo la solicitud de patente internacional WO 97/02227, la patente de EE.UU. N° 6.184.426 y la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. N° 2006/0258891.

Compendio

Se proporciona un procedimiento para la preparación de dihidrofluoroolefinas internas de la fórmula $RCH=CHC_2F_5$, que comprende hacer reaccionar una olefina fluorada de la fórmula $RCH=CHF$, en la que R se selecciona de grupos perfluoroalquilo que tienen de uno a diez átomos de carbono, y dicho grupo alquilo es una cadena de n-alquilo, una cadena de sec-alquilo, o bien una cadena de iso-alquilo, en fase líquida con tetrafluoroetileno, en presencia de un catalizador ácido de Lewis, retirar el catalizador ácido de Lewis y aislar la dihidrofluoroolefina.

Se proporciona adicionalmente un método para la adición de olefinas fluoradas terminales a tetrafluoroetileno.

La descripción general precedente y la siguiente descripción detallada son ilustrativas y explicativas solamente, y no son restrictivas de la invención, definida en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada

Se proporciona un procedimiento para la preparación de dihidrofluoroolefinas internas de la fórmula $RCH=CHC_2F_5$, haciendo reaccionar una olefina fluorada de la fórmula $RCH=CHF$, en la que R se selecciona de grupos perfluoroalquilo que tienen de uno a diez átomos de carbono, y dicho grupo alquilo es una cadena de n-alquilo, una cadena de sec-alquilo, o bien una cadena de iso-alquilo, en fase líquida con tetrafluoroetileno, en presencia de un catalizador ácido de Lewis, retirar el catalizador ácido de Lewis y aislar la dihidrofluoroolefina. El procedimiento

puede comprender además una etapa de lavado acuoso para retirar el catalizador, y la etapa de lavado puede comprender lavar con un tampón fosfato. El procedimiento se puede realizar a entre aproximadamente -10 °C y aproximadamente 30 °C.

- 5 Se han descrito anteriormente muchos aspectos y realizaciones, y son meramente ilustrativas y no limitantes. Después de leer esta memoria descriptiva, los expertos en la técnica apreciarán que son posibles otros aspectos y realizaciones sin apartarse del alcance de la invención.

Otros rasgos y beneficios de una cualquiera o más de las realizaciones serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y de las reivindicaciones. La descripción detallada aborda primero las Definiciones y Clarificación de Términos, seguido de la Descripción, y finalmente los Ejemplos.

10 1. Definiciones y Clarificación de Términos

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

Como se emplea en la presente memoria, un catalizador ácido de Lewis es un compuesto que es un electrófilo y que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado y actuar como catalizador para la reacción.

- 15 En una realización, la presente invención se puede describir de manera general como un procedimiento para la preparación de dihidrofluoroolefinas de la fórmula $R^fCH=CHR^f$, en la que R^f y R^f son grupos perfluoroalquilo, donde el grupo alquilo de R^f contiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y el grupo alquilo de R^f contiene 2 carbonos. La cadena de alquilo de R^f es una cadena de n-alquilo lineal, una cadena de sec-alquilo ramificada, tal como $CF_3CF_2C(CF_3)F-$, o bien una cadena de iso-alquilo ramificada, tal como $CF_3CF(CF_3)CF_2-$. Entre los
20 compuestos que se pueden preparar usando el presente método están el 2,3-dihidro-1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno (F12E) ($R^f = CF_3$), el 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E) ($R^f = C_2F_5$) y el 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,7-dodecafluoro-4-hepteno (F23E) ($R^f = n-C_3F_7$). A menos que se indique lo contrario, en toda esta solicitud, las fluoroolefinas a las que se hace referencia en la presente memoria se refieren a los isómeros Z o a los isómeros E, o bien a una mezcla de los mismos.

- 25 En una realización, las dihidrofluoroolefinas se preparan mediante la reacción de un compuesto olefínico fluorado con tetrafluoroetileno en presencia de un catalizador ácido de Lewis.

- En una realización, los compuestos olefínicos fluorados son olefinas fluoradas terminales de la estructura $RCH=CHF$, y están disponibles en el mercado o bien se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica. La cadena de alquilo de R es una cadena de n-alquilo lineal, una cadena de sec-alquilo ramificada tal como
30 $CF_3CF_2C(CF_3)F-$, o bien una cadena de iso-alquilo ramificada tal como $CF_3CF(CF_3)CF_2-$, que tiene de uno a diez átomos de carbono. A modo de ejemplo, el $CF_3CH=CHF$ (HFC-1234ze) (isómeros Z y E) y el $CF_3CF_2CH=CHF$ (HFC-1336mce) (isómeros Z y E) se obtienen con facilidad mediante la deshidrofluoración de los hidrofluorocarbonos correspondientes.

- En una realización, el tetrafluoroetileno se añade en una cantidad molar esencialmente equivalente al compuesto olefínico fluorado. En otra realización, se añade de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,05 moles de tetrafluoroetileno por mol de compuesto olefínico fluorado. Cantidades mayores de tetrafluoroetileno pueden conducir a la formación de productos adicionales que surgen de la adición de múltiples equivalentes de tetrafluoroetileno para formar fluoroolefinas de peso molecular más alto. En otra realización, la relación molar de tetrafluoroetileno a olefina fluorada es menor que 1:1. En aún otra realización, la relación molar de tetrafluoroetileno a olefina fluorada es menor que 0,60:1.
40

- En una realización, La reacción se realiza en fase líquida, en presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como SbF_5 o AlZ_3 , donde Z es uno o más de Br, F o Cl, a condición de que Z no puede ser enteramente F. En una realización de la invención, el ácido de Lewis puede ser pentafluoruro de antimonio o $AlCl_xF_y$ (haluro de aluminio mixto) donde x más y es igual a 3, y donde x es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,95 e y es de
45 aproximadamente 2,95 a aproximadamente 0,05. Se describen detalles de la preparación del catalizador de clorofluoruro de aluminio en la patente de EE.UU. 5.162.594. Dado que los catalizadores son sensibles al agua, los reactivos y el equipo se deben secar antes del uso.

- En una realización, la temperatura empleada en el procedimiento de la presente invención oscila típicamente de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 50 °C. En otra realización, el intervalo de temperatura es de
50 aproximadamente -10 °C a aproximadamente 30 °C. En aún otra realización, el intervalo de temperatura es de aproximadamente -5 °C a aproximadamente 25 °C.

El tiempo de reacción no es crítico y oscila típicamente de 1 hora a 24 horas. En una realización, de 4 a 24 horas es usualmente suficiente. En algunas realizaciones, cuando las condiciones de reacción son heterogéneas, a menudo es deseable algún grado de agitación.

- 55 La presión empleada en la reacción no es crítica. En una realización, la reacción se ejecuta normalmente a una

presión en el intervalo de aproximadamente 101 kPa a 2169 kPa. Se emplean usualmente presiones autógenas; sin embargo, no se debe dejar que la presión aumente por encima de 2169 kPa cuando se usa tetrafluoroetileno, debido a consideraciones de seguridad.

En una realización, el producto puede ser aislado por medios convencionales, por ejemplo un lavado acuoso para retirar el catalizador ácido de Lewis, seguido de fraccionamiento. En otra realización, para asegurar adicionalmente la retirada de cualquier catalizador ácido de Lewis, la etapa de lavado se puede realizar con una solución acuosa de un tampón, tal como un tampón fosfato acuoso. En aún otra realización, si se requiere purificación adicional, el producto del proceso puede ser purificado adicionalmente por medio de destilación fraccionada.

En general, la reacción tiene lugar con retención de la estereoquímica en el doble enlace de la fluoroolefina. Por tanto, como se ilustra en el ejemplo 2, partiendo del isómero *E* de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se produce el isómero *E* del producto, F12E.

Como se emplean en la presente memoria, los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene” o cualquier otra variación de los mismos, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitada a sólo esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, “o” se refiere a un o inclusivo, y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B es satisfecha por uno cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o presente) y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es verdadero (o presente), y ambos A y B son verdaderos (o presentes).

También, el uso de “un” o “una” se emplea para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe ser leída para incluir uno o al menos uno, y el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio que se quiera decir lo contrario.

Los números de grupo correspondientes a las columnas dentro de la Tabla Periódica de los Elementos usan la convención de “Nueva Notación” que se ve en el *Handbook of Chemistry and Physics*, 81ª Edición (2000-2001). A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto habitual en la técnica a la que esta invención pertenece. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de las realizaciones de la presente invención, se describen a continuación métodos y materiales adecuados. Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes y otras referencias mencionadas en la presente memoria se incorporan por referencia en su totalidad, a menos que se cite un pasaje particular. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, incluyendo definiciones, prevalecerá. Además, los materiales, métodos y ejemplos son ilustrativos solamente, y no pretenden ser limitantes.

Ejemplos

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

Ejemplo 1

Un tubo agitador Hastelloy de 25 ml se cargó con 2 g de catalizador de pentafluoruro de antimonio, se cerró, se enfrió en nitrógeno líquido, se evacuó y se cargó con 10 g (0,087 moles) de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 9 g (0,090 moles) de tetrafluoroetileno. El recipiente de reacción se dejó calentar y se mantuvo en un agitador a 20-25 °C a presión autógena durante 24 horas. Después de 24 horas, el tubo de presión se descargó y se obtuvieron 18 g de producto de reacción, del que se determinó que contenía 65% de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_5$, y 27% de $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_5$, según cromatografía de gases y ^{19}F NMR. La mezcla de reacción se destiló para proporcionar 10 g de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ (p. eb. 30-33 °C) y 2,2 g de $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ (p. eb. 72-73 °C).

Ejemplo 2

Síntesis de 2,3-dihidro-1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, F12E) y 3,4-dihidro-1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoropent-3-eno (F23E)

A un tubo agitador Hastelloy® de 400 ml se le añadieron 8,5 g (39,4 mmol) de SbF_5 . Se enfrió el tubo a aproximadamente -34 °C y se condensaron dentro 40 g (351 mmol) de E-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno. Después, inmediatamente, a -34 °C, se condensaron dentro 20 g (200 mmol) de tetrafluoroetileno y la temperatura aumentó a -3 °C y la presión aumentó a 751 kPa. A los 30 minutos, la presión cayó a 207 kPa, indicando una reacción sustancial del tetrafluoroetileno. Después de 24 minutos más, se añadieron 16 g (160 mmol) adicionales de tetrafluoroetileno y la presión aumentó a 910 kPa, y después de 24 minutos adicionales, la presión cayó a 41 kPa. Se agitó la mezcla durante 17 horas adicionales y 22 minutos a o alrededor de la temperatura ambiente. El producto se transfirió a vacío a un cilindro de acero inoxidable y se neutralizó con tampón fosfato (1M, pH = 7) dos veces y después con agua. El análisis por cromatografía de gases de la capa líquida mostró 98,2% de F12E y 0,85% de F23E.

Ejemplo 3

- 5 También en un tubo agitador Hastelloy® de 400 ml, la reacción anterior fue aumentada a escala usando 20 g (92,6 mmol) de SbF_5 , 100 g (877 mmol) de E-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno y 90 g (900 mmol) de tetrafluoroetileno en incrementos de 30 g. El producto se trató como anteriormente y la capa líquida contuvo 80,3% de F12E, 4,1% de F23E y diversos otros compuestos. Esta reacción aumentada a escala se repitió de nuevo hasta un rendimiento en total de 258 gramos de material bruto para su destilación en una columna de banda giratoria usando una alta relación de reflujo, para dar 181 g de E-F12E en alta pureza (p. eb. = 29,4 - 29,5 °C, 99,92% por cromatografía de gases, % de área, ^{19}F : -66,5 (CF_3CH , m, 3F), -85,3 (CF_3 , m, 3F), -118,1 (CF_2 , m, 2F); ^1H : 6,49 (m, 2H).

Ejemplo 4

- 10 Un tubo agitador Hastelloy de 25 ml se carga con 1,6 g de catalizador de pentafluoruro de antimonio, se cierra, se enfría en nitrógeno líquido, se evacua y se carga con 11,5 g (0,070 moles) de 1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno y 7,2 g (0,072 moles) de tetrafluoroetileno. El recipiente de reacción se deja calentar y se mantiene en un agitador a 20-25 °C a presión autógena durante 24 horas. Después de 24 horas, el tubo de presión se descarga y se obtienen 17,5 g de producto de reacción, del que se determina que contiene 88% de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, y 6% de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, según cromatografía de gases y ^{19}F NMR. La mezcla de reacción se destila para proporcionar 11 g de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ (p. eb. ~ 51 °C) y 0,8 g de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ (p. eb. ~ 95 °C).
- 15

Ejemplo 5

- 20 Se cargaron siete gramos de AlCl_xF_y , que se describe en la patente de EE.UU. 5.157.171, en una bolsa de guantes dentro de un autoclave Hastelloy de 400 ml purgado con nitrógeno. Se enfrió el reactor en hielo seco y se evacuó. Se añadió al reactor una mezcla de 1234ze y 245fa (130 g, 70:30). Se añadió TFE (30 g, 0,3 mmol) a -30 °C, y después, a los 10 min, se hizo otra adición de TFE (30 g, 0,3 mmol) a -17,5 °C. El aumento en la temperatura se debió a la naturaleza exotérmica de la reacción. Después de cuatro minutos, se añadió la última porción de TFE (25 g, 0,25 mmol) a -3 °C, y después la reacción prosiguió durante 8 h. El producto bruto se destiló para dar 96 g (0,45 moles, 53%) de 2,3-dihidrooctafluoropenteno-2.
- 25

Nótese que no todas las actividades descritas anteriormente en la descripción general o en los ejemplos se requieren, que una parte de una actividad específica puede no ser requerida, y que se pueden realizar una o más actividades adicionales además de las descritas. Aún más, el orden en el que las actividades están enumeradas no es necesariamente el orden en el que se realizan.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de dihidrofluoroolefinas que tienen la fórmula $RCH=CHCF_2CF_3$, que comprende:
 - 5 hacer reaccionar una olefina fluorada de la fórmula $RCH=CHF$, en donde R es un grupo alquilo perfluorado que tiene de uno a diez átomos de carbono, y dicho grupo alquilo es una cadena de n-alquilo, una cadena de sec-alquilo, o bien una cadena de iso-alquilo, en fase líquida con tetrafluoroetileno, en presencia de un catalizador ácido de Lewis;
 - retirar dicho catalizador ácido de Lewis; y
 - aislar la dihidrofluoroolefina.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido de Lewis se retira en una etapa de lavado acuoso.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la etapa de lavado acuoso comprende lavar el producto con una solución acuosa de tampón fosfato.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la reacción se realiza a entre $-10^{\circ}C$ y $30^{\circ}C$.
- 15 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la reacción se realiza a entre $-5^{\circ}C$ y $25^{\circ}C$.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tetrafluoroetileno está presente a entre una cantidad molar equivalente y un exceso molar de 5% en relación con dicha olefina fluorada.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha olefina fluorada es el esteroisómero Z.
- 20 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicha dihidrofluoroolefina producto es el esteroisómero Z.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha olefina fluorada es el esteroisómero E.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dicha dihidrofluoroolefina producto es el esteroisómero E.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R es un grupo trifluorometilo.
- 25 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido de Lewis es pentafluoruro de antimonio.
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido de Lewis es clorofluoruro de aluminio.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la dihidrofluoroolefina producto se aísla por destilación.