

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 405**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/41** (2006.01)

**C07C 45/65** (2006.01)

**C07C 49/175** (2006.01)

**C07C 49/255** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2010 PCT/EP2010/059549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.01.2011 WO2011003856**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2010 E 10736998 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2451765**

54 Título: **Proceso para la fabricación de precursores halogenados de alquenonas en condiciones específicas**

30 Prioridad:

**06.07.2009 WO PCT/EP2009/058525**  
**07.01.2010 EP 10150229**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.06.2017**

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)**  
**Rue de Ransbeek, 310**  
**1120 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**BRAUN, MAX;**  
**PALSHERM, STEFAN y**  
**CLAASSEN, UTA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 620 405 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 la fabricación de precursores halogenados de alquenonas en condiciones específicas

5 Esta solicitud reivindica prioridad a PCT/EP2009/058525 depositada el 6 de julio de 2009 y a EP - 10150229.2 presentada el 7 de enero de 2010.

La presente invención se refiere a un proceso para preparar precursores halogenados de una alquenona en condiciones turbulentas y también se refiere a un proceso para preparar alquenonas a partir de los precursores halogenados obtenidos de este modo.

Las alquenonas halogenadas, tales como 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butenona (ETFBO), son bloques de construcción en síntesis química, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. n.º 5.708.175. Pueden prepararse haciendo reaccionar un cloruro de ácido con un éter vinílico en presencia de una base, tal como se describe en la patente estadounidense antes mencionada. Para esta reacción, también se puede usar la base en exceso como disolvente.

El documento WO 03/066558 describe la producción de alquenonas a partir de éteres vinílicos y haluros de ácido o anhídridos de ácido en presencia de sales de onio. En el caso de la adición de anhídrido trifluoroacético a etil vinil éter, se describen la adición de etil vinil éter a un medio de reacción que contiene anhídrido trifluoroacético y la adición de anhídrido trifluoroacético a un medio de reacción que contiene etil vinil éter.

El documento WO 2004/108647 describe una producción simplificada de alquenonas que comprende la adición de haluros de ácido carboxílico a éteres vinílicos. En los ejemplos, se añade cloruro de trifluoroacetilo a etil vinil éter.

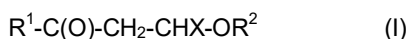
El documento WO 2009/006217 se refiere a la fabricación de 4-cloro-4-alcoxi-1,1,1-trifluoro-2-butanonas que son útiles para la fabricación de 4-alcoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-onas.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado para la preparación de precursores halogenados de alquenonas. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la fabricación de alquenonas a partir de los precursores halogenados, en particular en lo que respecta a la selectividad y al rendimiento de la producción, entre los que se puede simplificar la separación del producto y la pérdida de material y se puede reducir la necesidad de eliminar los subproductos.

La invención se refiere a un proceso para preparar un precursor halogenado de una alquenona, que comprende la reacción de un haluro de ácido carboxílico con un éter vinílico en un medio de reacción líquido, en el que el medio de reacción está en estado turbulento.

Por consiguiente, se proporciona un proceso para preparar un precursor halogenado de una alquenona correspondiente a la Fórmula (I):  $R^1-C(O)-CH_2CH(X)-OR^2$  (I) en la que X representa flúor, cloro o bromo y  $R^1$  es un grupo alquilo  $C_1-C_4$  fluorado, o  $R^1$  representa  $CF_3C(O)CH_2$  y  $R^2$  representa arilo, arilo sustituido, o un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  que está opcionalmente sustituido por al menos un átomo de halógeno que comprende la reacción de un haluro de ácido carboxílico correspondiente a la Fórmula (II):  $R^1-C(O)X$  (II) con un éter de vinilo de la Fórmula (III):  $CH_2=C(H)-OR^2$  (III), en ausencia o ausencia sustancial de un captador de ácido, en un medio de reacción líquido y en el que el medio de reacción está en estado turbulento, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor de tanque continuamente agitado y en el que el término "sustancial" representa un contenido de captador de ácidos que es igual o inferior al 1 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

El proceso preferentemente se realiza para preparar un precursor de alquenona halogenada de Fórmula (I)



en la que  $R^1$  representa  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ; y  $R^2$  representa arilo, arilo sustituido, o un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  que está opcionalmente sustituido por al menos un átomo de halógeno y X representa flúor, cloro o bromo, en el que un haluro de ácido correspondiente a la Fórmula (II):  $R^1-C(O)X$  (II) en la que X representa flúor, cloro o bromo y  $R^1$  tiene el significado dado anteriormente, se hace reaccionar con un éter vinílico de la Fórmula (III):  $CH_2=C(H)-OR^2$  (III) en la que  $R^2$  tiene el significado dado anteriormente.

$R^1$  es un grupo alquilo  $C_1-C_4$  fluorado.  $R^1$  representa preferentemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo sustituido por al menos un átomo de flúor. Se prefiere especialmente si  $R^1$  representa metilo o etilo sustituido por al menos un átomo de flúor.  $CF_3$ ,  $CF_2H$ ,  $CF_2Cl$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$  son particularmente preferidos como  $R^1$ .  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$  y  $CF_2H$  son más particularmente preferidos como  $R^1$ .

$R^2$  se puede seleccionar por ejemplo entre arilo, por ejemplo, fenilo, grupos alquilo  $C_1-C_4$  y/o fenilo sustituido por átomos de halógeno.  $R^2$  a menudo es un grupo alquilo  $C_1-C_4$ . Preferentemente,  $R^2$  representa un grupo alquilo  $C_1-C_4$  lineal o ramificado, y en particular preferentemente  $R^2$  representa metilo, etilo, n-propilo o isopropilo, más

preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo.

X se selecciona preferentemente entre flúor y cloro, más preferentemente X es cloro.

- 5 Las alquenonas que se pueden preparar a partir de los precursores alquenona halogenados de Fórmula (I) son las alquenonas de Fórmula (IV),



- 10  $R^1$  y  $R^2$  tienen el mismo significado que en la Fórmula (I).

El término estado "turbulento" incluye el significado usado en dinámica de fluidos, que indica un alto momento de convección y números de Reynolds altos, a diferencia de un estado "laminar"; pero el término no se limita a este significado. El término "turbulento" representa ampliamente una mezcla muy eficaz de la mezcla de reacción.

- 15 El estado turbulento del medio de reacción se puede conseguir, por ejemplo, mediante una operación seleccionada entre agitación, paso del medio de reacción a través de una resistencia al flujo, mezcla del medio de reacción mediante la introducción de burbujas de gas tales como por ejemplo burbujas de gas inerte. En otro aspecto, la reacción se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura bajo las cuales al menos uno de los materiales de partida es gaseoso. En este caso, es ventajoso introducir el material de partida en forma líquida. Se generan burbujas de gas que proporcionan turbulencia en el medio de reacción cuando el material de partida licuado entra en estado gaseoso. Además, la vaporización consume calor del medio de reacción lo que también es muy ventajoso. El haluro de ácido carboxílico, en particular el cloruro de trifluoroacetilo, es un material de partida adecuado para este fin.

- 25 Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de un precursor halogenado de una alquenona que comprende la reacción de un haluro de ácido carboxílico con un éter vinílico en un medio de reacción líquido, en el que se introduce al menos una parte del haluro de ácido carboxílico en el medio de reacción en estado líquido. Preferentemente, al menos el 99 % en peso del haluro de acilo se introduce en el medio de reacción en estado líquido.

- 30 El material de partida preferido de este proceso corresponde al material de partida preferido del proceso descrito anteriormente. Se prefiere un cloruro de acilo de fórmula  $R^1-C(O)X$ , en la que  $R^1$  es  $CF_3$ ,  $CF_2H$ ,  $CF_2Cl$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ . Se prefiere un éter vinílico de fórmula  $CH_2=C(H)-OR^2$  en la que  $R^2$  representa metilo, etilo, n-propilo o isopropilo. El precursor preferido es CETFBO.

- 35 La agitación en el medio de reacción se puede realizar por medio de agitación interna tal como una turbina o un agitador, o por medio de un tubo de recirculación exterior al reactor.

- 40 Ejemplos típicos de una resistencia al flujo son, por ejemplo, cuerpos conformados que pueden colocarse en un reactor tal como anillos de vidrio y anillos de Raschig.

- 45 En un aspecto particular de esta realización específica, que es particularmente ventajoso cuando el proceso se lleva a cabo en modo continuo, el éter vinílico y el haluro de ácido carboxílico se pueden introducir en el medio de reacción líquido a través de una boquilla concéntrica que tiene un tubo de suministro interno y un tubo de suministro externo. En este aspecto, el éter vinílico se suministra preferentemente a través del tubo de suministro interno y el haluro de ácido carboxílico se suministra preferentemente a través del tubo de suministro externo.

- 50 Sorprendentemente, se ha comprobado que mediante la creación de un estado turbulento en el medio de reacción líquido, esencialmente se pueden evitar los puntos calientes en dicho medio de reacción, mejorando así el rendimiento y la pureza del precursor halogenado de la alquenona y de la alquenona obtenida a partir del precursor.

- 55 Para los fines de la presente invención, el término "punto caliente" designa, en particular, una zona del medio de reacción que tiene una temperatura sustancialmente más alta que la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción. Por "temperatura sustancialmente superior" se entiende una temperatura que es al menos 5 °C, a menudo al menos 10 °C superior a la temperatura media del medio de reacción líquido.

- 60 Se observó que los puntos calientes provocan la eliminación del haluro de hidrógeno, y se comprobó que el haluro de hidrógeno producía reacciones secundarias no deseadas. De este modo, de acuerdo con la invención, se prefiere proporcionar un nivel de formación de haluro de hidrógeno muy bajo en la reacción de adición, preferentemente para evitar esencialmente su formación en absoluto. "Evitar esencialmente" indica, en particular, mantener un contenido de haluro de hidrógeno en el medio de reacción igual o inferior al 1 % en peso. Preferentemente, este contenido se mantiene igual o inferior al 0,5 % en peso. Cuando se evita esencialmente la formación de haluro de hidrógeno, es aceptable un contenido de haluro de hidrógeno en el medio de reacción igual o superior al 0,01 % en peso, aunque es aceptable igual o superior al 0,1 % en peso con relación al peso total del medio de reacción.

- 65

El proceso de acuerdo con esta realización específica, generalmente comprende llevar a cabo la reacción a una temperatura de 0 °C a 40 °C, preferentemente de 10 °C a 30 °C, más preferentemente a igual o aproximadamente 25 °C y lo más preferentemente a igual o aproximadamente 20 °C. Si se desea, la reacción también se puede realizar a temperaturas por debajo de 0 °C; por ejemplo, entre 0 °C y -50 °C, pero la velocidad de reacción es menor. Se prefiere operar a una temperatura de 0 °C a 40 °C.

En el proceso según esta realización específica, la reacción se lleva a cabo en un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR).

En un aspecto particular, dicho reactor de tanque continuamente agitado se combina con un reactor de flujo pistón. En ese caso, generalmente, al menos una parte del medio de reacción líquido se retira del reactor de tanque continuamente agitado y se somete a reacción adicional en un reactor de flujo pistón. En este caso, el reactor CSTR habitualmente está en estado turbulento mientras que el reactor de flujo pistón puede estar en estado de flujo turbulento o laminar. En un reactor de flujo pistón, se prefiere realizar la reacción en un estado de flujo laminar si el haluro de acilo se hace reaccionar con el éter vinílico en una relación molar de haluro de acilo éter vinílico de 1:1 o inferior a 1:1 (es decir, en presencia de cantidades equimolares o con un exceso del éter vinílico). Si el reactor de flujo pistón se hace funcionar en estado turbulento, se prefiere aplicar un exceso del haluro de acilo porque sus burbujas de gas intensifican la mezcla de los componentes del medio de reacción.

Las realizaciones particulares de CSTR incluyen reactores que consisten en uno o más depósitos cilíndricos o esféricos en los que el estado turbulento del medio de reacción líquido se crea por cualquiera de los medios descritos anteriormente. Cuando se usa más de un reactor CSTR, por ejemplo 2, 3 o 4 reactores, es ventajoso dividir la alimentación de éter vinílico para introducir el éter vinílico a cada reactor.

Las realizaciones particulares del reactor de flujo pistón están en forma de un tubo cilíndrico a través del cual la alimentación entra por un extremo y sale por el otro extremo.

La reacción de adición del haluro de ácido y el éter de vinilo es exotérmica. Como se ha mencionado anteriormente, preferentemente se realiza a una temperatura de 0 °C a 40 °C, y de este modo, preferentemente el medio de reacción se enfría.

En otro aspecto particular, dicho reactor de tanque continuamente agitado se combina con un intercambiador de calor. Dicho intercambiador de calor ventajosamente puede eliminar calor del reactor durante la reacción exotérmica. El intercambiador de calor puede ser un dispositivo separado añadido al CSTR o al intercambiador de calor y el reactor se puede combinar en una sola pieza de equipo.

A modo de ilustración, como intercambiadores de calor se pueden utilizar los siguientes dispositivos, especialmente cuando se añaden al CSTR: de doble cubierta, bobinas externas e internas, etc.

Si el intercambiador de calor es un dispositivo separado del reactor, una parte del medio de reacción puede pasar a través de un bucle a través de un intercambiador de calor o de una máquina de enfriamiento. Esto preferentemente se realiza continuamente.

Los agitadores pueden ser realizaciones de una o varias etapas, especialmente aquellas que producen no solo un componente de flujo tangencial sino también un campo de flujo axial. Los agitadores preferidos son aquellos que tienen de 1 a 7 etapas de palas agitadoras unidas, preferentemente equidistantemente, al eje del agitador axial. Sus ejemplos son agitadores de pala, ancla, impulsor, Pfaudler, disco, helicoidal, barra, hélice de dedo, sigma, paleta, pala inclinada y coaxiales, tales como agitadores de brazo transversal Multiflow, Multipulse a contracorriente, Intermig e Interpro. Un reactor adecuado se describe en la patente de Estados Unidos 6.428.199. El reactor descrito tiene un mecanismo de agitación, líneas de entrada y salida y una cabeza extraíble en la que tanto las líneas de entrada y salida como el mecanismo agitador están instalados en el suelo del reactor.

Un reactor que se puede usar en el proceso de la presente invención se describe en la publicación de solicitud de patente US 2006/0198771 A1. Un reactor cilíndrico vertical agitado provisto de medios de inyección de reactantes gaseosos (o líquidos) en el fondo, y, como partes esenciales, turbinas centrífugas dispuestas a lo largo de un solo eje de agitación vertical. El eje es accionado por una unidad motorreductora que muy a menudo se sitúa por encima o por debajo del reactor. El reactor puede estar equipado con contra-deflectores y/o un intercambiador de calor.

Ahora se describe otro aparato que se puede usar para preparar precursores halogenados de alquenonas.

El aparato comprende dos medios, en los que el primer medio comprende un sistema de circulación con una caldera, tubos rellenos con anillos Raschig, bomba centrífuga, y reactores tubulares cada uno con un tubo. El producto puede añadirse o eliminarse (para su análisis) antes y después de cada uno de estos reactores. Por razones de seguridad, se puede montar una longitud de tubería adicional con trampas refrigeradas y frías después de la circulación; en el que el segundo medio se utiliza como receptor y para la termólisis de los productos orgánicos precursores a los productos orgánicos, por ejemplo a partir de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-butan-2-ona (CETFBO)

a ETFBO y comprende una caldera de cerámica con tubos de columna con anillos Raschig y enfriador con despegue.

Los reactores que están revestidos con cerámica al menos en las paredes internas son especialmente adecuados porque se ha comprobado que el material cerámico era muy resistente en las condiciones agresivas del proceso de la invención. Por consiguiente, otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de un precursor halogenado de una alquenona que comprende la reacción de un haluro de ácido carboxílico con un éter vinílico en un medio de reacción líquido, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor cuyas paredes interiores están revestidas con un material cerámico. Si se desea, las paredes del reactor pueden consistir en un material cerámico. Se prefiere que al menos las partes del reactor que están en contacto con el medio de reacción estén recubiertas con material cerámico. El material de partida preferido de este proceso corresponde al material de partida preferido del proceso descrito anteriormente. Se prefiere un cloruro de acilo de fórmula  $R^1-C(O)X$ , en el que  $R^1$  es  $CF_3$ ,  $CF_2H$ ,  $CF_2C_1$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ . Se prefiere un éter vinílico de fórmula  $CH_2=C(H)-OR^2$  en el que  $R^2$  representa metilo, etilo, n-propilo o isopropilo. El precursor preferido es CETFBO.

Se ha comprobado que las alquenonas, en particular ETFBO, y los precursores halogenados, en particular CETFBO (1,1,1-trifluoro-4-cloro-4-etoxibutan-2-ona) se pueden utilizar ventajosamente como disolvente para la reacción del haluro de ácido carboxílico con el éter vinílico de acuerdo con el proceso de la presente invención. El precursor halogenado y la alquenona utilizados como disolvente corresponden al precursor halogenado y su alquenona deshidrohalogenada, respectivamente.

En una realización, que es preferida, el medio de reacción líquido para dicha reacción comprende una alquenona, en particular ETFBO, como disolvente. La alquenona generalmente se utiliza en una cantidad del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 60 al 99 % en peso, más preferentemente del 75 al 99 % en peso de la alquenona en relación con el peso total del medio de reacción.

Esta realización es particularmente ventajosa para poner en marcha dicha reacción.

La alquenona comprende preferentemente alquenona adicional que se proporciona a la reacción a partir de una fuente externa, por ejemplo, un lote de fabricación anterior de alquenona. En un aspecto de esta realización, dicha reacción se lleva a cabo introduciendo haluro de ácido carboxílico en dicho medio de reacción líquido que contiene alquenona, en particular durante el arranque del proceso de fabricación. La formación del precursor halogenado de la alquenona después de la introducción de un éter vinílico en el medio de reacción líquido que comprende la alquenona y el haluro de ácido carboxílico generalmente proporcionará un medio de reacción líquido que contiene el precursor halogenado y la alquenona.

Se entiende que esta realización también se puede aplicar para la reacción del mismo tipo que la reacción descrita anteriormente en la que el éter vinílico no se añade a un medio de reacción que contiene haluro de ácido carboxílico, por ejemplo, el éter vinílico se puede disolver en el medio de reacción que contiene alquenona y se añade entonces haluro de ácido carboxílico al medio de reacción que contiene éter vinílico y alquenona.

En otra realización, el medio de reacción líquido para la reacción del haluro de ácido carboxílico con el éter vinílico comprende un precursor halogenado de la alquenona, en particular CETFBO. El precursor halogenado generalmente se utiliza en una cantidad del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 60 al 99 % en peso, más preferentemente del 75 al 99 % en peso del precursor halogenado al peso total del medio de reacción.

En un aspecto preferido de esta realización, el proceso se lleva a cabo en modo continuo. En un proceso continuo, el contenido del precursor halogenado de la alquenona en el medio de reacción líquido generalmente se mantiene en el intervalo del 50 al 99 %, preferentemente en un intervalo del 60 al 99 %, más preferentemente en un intervalo del 75 al 99 % en peso de precursor halogenado con respecto al peso total del medio de reacción. Esto es particularmente ventajoso para un proceso continuo operado en estado estacionario, en un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR).

En un aspecto preferido, el resto del medio de reacción líquido comprende haluro de ácido carboxílico.

El medio de reacción líquido generalmente contiene al menos el 0,5 % en peso, preferentemente al menos el 1 % en peso de haluro de ácido carboxílico con respecto al peso total del medio de reacción. Preferentemente, este contenido es al menos un 5 % en peso. El líquido generalmente contiene menos de aproximadamente el 20 % en peso de haluro de ácido carboxílico con respecto al peso total del medio de reacción. Preferentemente, este contenido es inferior al 10 % en peso. Preferentemente, el líquido contiene del 5 al 10 % en peso de haluro de ácido carboxílico con respecto al peso total del medio de reacción. Este aspecto particular también se puede aplicar a las diferentes realizaciones del proceso de acuerdo con la invención descrita en la presente memoria. La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente adicional. Se entiende que el término "disolvente adicional" designa un disolvente diferente de los reactivos, los productos de dicha reacción y la alquenona adicional o precursor de la alquenona. El disolvente a utilizar puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno, un hidrocarburo alifático tal como pentano o hexano; un hidrocarburo halogenado tal

como cloruro de metileno, cloroformo o dicloruro de etileno o hidrocarburos fluorados tales como 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (comercializado por Solvay Fluor GmbH bajo la marca Solkane<sup>®</sup> 365mfc); o un éter tal como éter dietílico, éter dibutílico o tetrahidrofurano. Entre ellos, se prefiere un hidrocarburo aromático. Particularmente preferidos entre ellos son el benceno o el tolueno. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación como mezcla. Si es apropiado, el disolvente habitualmente se usa en una cantidad de 1 a 35 partes en peso, preferentemente de 3 a 16 partes en peso, por parte en peso del haluro de ácido carboxílico. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo la reacción en ausencia o ausencia sustancial de disolvente adicional.

En una realización particular, el disolvente además comprende al menos un haloéter, por ejemplo un cloroéter tal como éteres de cloroalquil-alquilo, en particular éter de cloroetil-etilo. En este caso, el contenido de haloéter en el medio de reacción líquido generalmente es del 0,1 al 5 %, a menudo del 0,5 al 2 % en peso con respecto al peso total del medio de reacción líquido. Se ha comprobado que los haloéteres son disolventes adecuados que se pueden incorporar en el medio de reacción líquido, en particular en los intervalos de concentración indicados, al tiempo que se consigue una alta productividad y selectividad para el precursor halogenado de alquenona. En un proceso continuo, el contenido de haloéter preferentemente se mantiene en el intervalo de concentración indicado anteriormente.

En particular es más preferido llevar a cabo la reacción en un medio de reacción líquido que consiste o consiste esencialmente en alquenona, precursor halogenado de alquenona, haluro de ácido carboxílico y éter vinílico. Esta realización tiene ventajas particulares para etapas de proceso posteriores tales como por ejemplo operaciones de termólisis o purificación.

En el proceso de acuerdo con la invención y en sus realizaciones particulares, la relación molar de haluro de ácido a viniléter preferentemente es de 0,8 a 1,2 y en particular preferentemente de 0,8:1 a aproximadamente 1. Más preferentemente, la relación molar es de aproximadamente 1.

En el proceso según la invención y en sus realizaciones particulares, el éter vinílico generalmente se introduce en el medio de reacción líquido a una velocidad de 0,01 a 2 mol/hora/mol de haluro de ácido carboxílico. Preferentemente esta velocidad es de 0,5 a 1,5 mol/hora/mol de haluro de ácido carboxílico. Una velocidad de aproximadamente 1 mol/hora/mol de haluro de ácido carboxílico ha dado buenos resultados.

El proceso de acuerdo con la invención y sus realizaciones particulares se pueden llevar a cabo de forma discontinua o continua.

En el proceso de acuerdo con la invención y en sus realizaciones particulares, es especialmente beneficioso, en particular en un proceso continuo para controlar la concentración del éter vinílico en el medio de reacción líquido. Generalmente, esta concentración es inferior al 5 % en peso con respecto al peso total del medio de reacción líquido. A menudo, la concentración del éter vinílico en el medio de reacción líquido es igual a menos del 1 % en peso con respecto al peso total del medio de reacción líquido. Preferentemente, esta concentración es igual a menos del 0,5 % en peso con respecto al peso total del medio de reacción líquido. Generalmente, esta concentración es de al menos el 0,1 % en peso con relación al peso total del medio de reacción líquido.

Se ha comprobado que el control de la concentración del éter vinílico permite evitar o controlar la formación de productos tales como cloroéteres o materiales poliméricos y mejora el rendimiento y la pureza de la alquenona que puede fabricarse a partir del precursor de alquenona producido de acuerdo con el proceso de la presente invención. La invención se refiere asimismo a un proceso para la fabricación de un precursor halogenado de una alquenona, por ejemplo como se ha descrito anteriormente, que comprende la reacción continua de un haluro de ácido carboxílico con un éter vinílico en un medio de reacción líquido, en el que la concentración del éter de vinilo en el medio de reacción líquido se controla y se mantiene preferentemente en los intervalos descritos anteriormente.

Se ha comprobado que el uso del precursor halogenado de la alquenona y, preferentemente, la alquenona como disolventes evita particularmente la formación de otros compuestos no deseados y mejora el rendimiento y la pureza de los productos orgánicos, en particular del precursor halogenado de la alquenona y, preferentemente, la alquenona. Es decir, el uso del precursor halogenado de la alquenona y, preferentemente, la alquenona como disolventes evita tratamientos posteriores complejos, por ejemplo, la destilación de disolventes, la purificación de los subproductos causados por disolventes, etc.

En una realización de la invención, el precursor halogenado de la alquenona que se obtiene según el proceso de la invención se puede usar como tal. Por ejemplo, se puede usar como disolvente, por ejemplo como disolvente en un proceso realizado posteriormente de acuerdo con la presente invención.

En otra realización de la invención, el precursor halogenado de la alquenona que se obtiene en el proceso de acuerdo con la presente invención se deshidrohalogena mediante la eliminación de haluro de hidrógeno para formar la respectiva alquenona. Por consiguiente, la invención se refiere además a un proceso para preparar una alquenona, que comprende (a) hacer reaccionar un haluro de ácido carboxílico con un éter vinílico para formar un precursor halogenado de la alquenona en un medio de reacción líquido que contiene una alquenona o un precursor

halogenado de la misma, y (b) eliminar el haluro de hidrógeno de dicho precursor para formar la alquenona.

Según una alternativa, la eliminación del haluro de hidrógeno se lleva a cabo simultáneamente durante la formación del precursor halogenado de la alquenona, por ejemplo, en presencia de un captador de ácidos y/o induciendo térmicamente la eliminación del haluro de hidrógeno. El captador de ácidos a utilizar puede ser, por ejemplo, un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno tal como piridina, quinolina o picolina; o una base terciaria tal como trietilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina o 4-dimetilaminopiridina. Entre ellos, se prefiere la piridina, trietilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina o 4-dimetilaminopiridina. Entre ellos, la piridina es particularmente preferida. Estos captadores de ácidos se pueden usar solos o en combinación como una mezcla. Si es apropiado, el captador de ácido se usa en una cantidad de menos de 1 equivalente, preferentemente menos de 0,8 equivalentes por mol de haluro de ácido carboxílico.

Si se desea, durante la eliminación del haluro de hidrógeno puede haber presente un disolvente adicional. El término "disolvente adicional" tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente.

En una primera realización particular, el haluro de ácido carboxílico es cloruro de trifluoroacetilo. Preferentemente, el cloruro de trifluoroacetilo se introduce en estado líquido en el medio de reacción.

En una segunda realización particular, el haluro de ácido carboxílico es cloruro de clorodifluoroacetilo.

En una tercera realización particular, el haluro de ácido carboxílico es cloruro de difluoroacetilo.

En una cuarta realización particular, el haluro de ácido carboxílico es fluoruro de trifluoroacetilo.

En una quinta realización particular, el haluro de ácido carboxílico es fluoruro de (trifluoroacetilo) acetilo.

En una sexta realización particular preferida, el proceso para la preparación de un precursor halogenado de una alquenona y la eliminación de haluro de hidrógeno se lleva a cabo en ausencia sustancial o completa de un captador de ácido, especialmente cuando se utiliza un cloruro de ácido carboxílico como se ha describe antes en el presente documento.

En una séptima realización particular, que es preferida, la preparación del precursor halogenado de la alquenona y la eliminación del haluro de hidrógeno se llevan a cabo en ausencia sustancial o completa de disolvente adicional.

En una octava realización particular, que es preferida, la preparación del precursor halogenado de la alquenona y la eliminación del haluro de hidrógeno se llevan a cabo preferentemente en ausencia sustancial o completa de un captador de ácido y de un disolvente adicional, como se ha descrito anteriormente. La sexta a la octava, en particular la octava realización particular se pueden combinar ventajosamente con cualquiera de las primera a quinta realizaciones particulares.

En la sexta a octava realizaciones particulares del proceso de acuerdo con la invención, "ausencia sustancial" normalmente representa un contenido opcional igual o inferior al 1 % en peso, más particularmente igual o inferior al 0,5 % en peso de captador de ácido y/o disolvente con respecto al peso total del medio de reacción. "Ausencia completa" en este contexto normalmente representa un proceso en el que no se ha llevado a cabo ninguna adición voluntaria de captador de ácido y/o disolvente al medio de reacción. Normalmente, "ausencia completa" significa que no se puede detectar un captador de ácido y/o disolvente en un GC del medio de reacción.

En particular, la sexta a octava realizaciones particulares del proceso de acuerdo con la invención permiten un aislamiento particularmente eficaz de, si se desea, el precursor halogenado de la alquenona y en particular la alquenona deseada a medida que la reacción prosigue selectivamente y la separación se ve facilitada por la limitación aunque ausencia sustancial de componentes diferentes del material de partida y los productos de la reacción.

Como se ha mencionado anteriormente, una realización preferida de la invención se refiere a un proceso para preparar una alquenona, que comprende (a) hacer reaccionar un haluro de ácido carboxílico con un éter vinílico para formar un precursor halogenado de la alquenona en un medio de reacción líquido que contiene una alquenona o un precursor halogenado de la misma, y (b) eliminar el haluro de hidrógeno de dicho precursor para formar la alquenona.

Esta realización del proceso de acuerdo con la invención y las realizaciones particulares de la misma generalmente comprenden llevar a cabo la reacción de la etapa (a) a una primera temperatura y llevar a cabo la etapa (b) a una segunda temperatura más alta que la primera temperatura.

La primera temperatura generalmente es inferior a 50 °C, a menudo inferior a 40 °C, preferentemente igual o inferior a 30 °C. En un aspecto, la temperatura preferentemente es igual o inferior a aproximadamente -25 °C. La primera temperatura generalmente es de al menos -50 °C, a menudo igual o mayor que -40 °C, preferentemente igual o

mayor que -30 °C.

5 La segunda temperatura generalmente es de al menos 50 °C, a menudo igual o mayor que 60 °C, preferentemente igual o mayor que 70 °C. La segunda temperatura generalmente es inferior a 150 °C, a menudo inferior a 100 °C, preferentemente igual o inferior a aproximadamente 80 °C.

10 El proceso de acuerdo con la invención y sus realizaciones particulares generalmente comprenden llevar a cabo la reacción de la etapa (a) a una primera presión y llevar a cabo la etapa (b) a una segunda presión inferior a la primera presión.

15 La primera presión generalmente se selecciona para mantener el medio de reacción en estado líquido. Por ejemplo, si se usa cloruro de trifluoroacetilo como haluro de ácido, la primera presión ventajosamente es presión atmosférica a una temperatura de reacción igual o inferior a aproximadamente -25 °C. La primera presión ventajosamente es una presión igual o mayor que aproximadamente 4 (400 kPa), preferentemente de aproximadamente 5 bar abs (500 kPa) a igual o inferior a aproximadamente 10 bar (1000 kPa) a una temperatura de reacción de 20 a 30 °C.

La segunda presión se selecciona preferentemente para permitir la destilación fraccionada al menos de la alquenona del medio de reacción. Una segunda presión típica es de 1 (100 kPa) a aproximadamente  $10^{-3}$  bar abs (0,1 kPa).

20 En una realización del proceso de acuerdo con la invención y sus realizaciones particulares, que es ventajosa cuando el proceso se lleva a cabo por lotes, las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en la misma zona de reacción, por ejemplo, un recipiente coronado por una columna de destilación.

25 En otra realización del proceso de acuerdo con la invención y las realizaciones particulares de la misma, que es ventajosa cuando el proceso se lleva a cabo por lotes o de forma continua, la etapa (a) se lleva a cabo en una primera zona de reacción y la etapa (b) se lleva a cabo en una segunda zona de reacción diferente de la primera zona de reacción.

30 La primera zona de reacción es un reactor de tanque continuamente agitado. La segunda zona de reacción puede ser, por ejemplo, una columna de destilación.

35 En una novena realización particular, que es preferida, el proceso según la invención comprende además separar la alquenona producida en la etapa (b) del haluro de hidrógeno, haluro de ácido carboxílico sin reaccionar y precursor halogenado sin reaccionar (y algunas trazas de material polimérico) y opcionalmente el reciclado del haluro de ácido carboxílico a la etapa (a) y el precursor halogenado a la etapa (b).

40 Como técnica de separación para separar la alquenona se prefiere una destilación, en particular una destilación fraccionada, en particular a partir de la mezcla de reacción de la etapa (b). Preferentemente, una parte del medio de reacción se retira del reactor de la etapa a), se lleva en un bucle y se devuelve al reactor de la etapa a). En dicho bucle, es posible enfriar la parte circulada del medio de reacción. Esto sirve para mantener la temperatura de la mezcla de reacción en un intervalo deseado. Además, como se describirá más adelante, la circulación continua de una parte de la mezcla de reacción mejora la mezcla del medio de reacción; el estado turbulento resultante del medio de reacción ayuda a evitar puntos calientes.

45 El proceso de acuerdo con la invención y en sus realizaciones particulares comprende preferentemente llevar a cabo la reacción de la etapa (a) de acuerdo con esta realización específica.

50 La eliminación del haluro de hidrógeno en la etapa b) se puede llevar a cabo calentando el medio de reacción a un intervalo como el que se ha indicado anteriormente. Una realización preferida de la invención se refiere a un proceso para preparar una alquenona, que comprende las siguientes etapas:

- (a) proporcionar el precursor halogenado de la alquenona por fabricación a partir de un haluro de ácido carboxílico y un éter vinílico de acuerdo con cualquiera de los procesos descritos anteriormente en el presente documento o una combinación de los mismos
- 55 (b) eliminar el haluro de hidrógeno de dicho precursor para formar la alquenona mediante un tratamiento de termólisis seleccionado entre una termólisis instantánea, una termólisis en vacío y una termólisis mediante separación por arrastre con un gas inerte.

60 Para los fines de la presente invención, el término "termólisis instantánea" se refiere a un proceso en el que el medio de reacción líquido se calienta en un corto espacio de tiempo. Los tiempos de calentamiento típicos para la termólisis instantánea son menores de 1 hora, en particular menos de 30 min, preferentemente de aproximadamente 15 minutos. Generalmente, el tiempo de calentamiento es superior a 1 s, a menudo superior a 15 s.

65 En aspectos particulares del proceso de acuerdo con esta realización, la termólisis instantánea se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -20 °C y 140 °C y un período de tiempo comprendido entre 30 segundos y 1 hora, preferentemente a una temperatura que varía entre 0 °C y 130 °C y un período de tiempo que varía de 30 segundos



a 30 minutos, más preferentemente a una temperatura que varía de 20 °C a 120 °C y un período de tiempo que varía de 30 segundos a 20 minutos.

5 La termólisis o termólisis instantánea se puede llevar a cabo opcionalmente bajo separación por arrastre con una corriente de gas inerte tal como gas nitrógeno, gas argón.

10 Para los fines de la presente invención, el término "separación por arrastre" se refiere en particular a un proceso de separación física en el que uno o más componentes, en particular el HCl, se eliminan del medio de reacción líquido por una corriente de gas. Las corrientes de líquido y gas pueden tener direcciones de flujo concurrentes o a contracorriente.

Si es apropiado, la separación por arrastre se lleva a cabo ventajosamente con una corriente de nitrógeno.

15 El proceso de acuerdo con esta realización generalmente comprende llevar a cabo la termólisis a una temperatura de -20 °C a 140 °C, preferentemente de 60 a 130 °C, por ejemplo, igual o aproximadamente a 80 °C y más preferentemente igual a o aproximadamente a 120 °C.

20 La termólisis o termólisis instantánea se puede llevar a cabo bajo vacío. En este caso, el vacío preferentemente es de 100 a 600 mbar (10 kPa a 60 kPa).

25 Se entiende que los diferentes procesos y realizaciones descritos en la presente memoria se aplican de la manera más preferida a la fabricación de clorotrifluoroalcoxibutanona a partir de alquilviniléter y haluro de ácido trifluoroacético, en particular de cloruro de trifluoroacetilo y etilviniléter y la subsiguiente eliminación para formar trifluoroalcoxibutenona, en particular ETFBO.

30 Se entiende que los diferentes procesos y realizaciones descritos en el presente documento se aplican de la manera más preferida a la fabricación de clorodifluoroalcoxibutanona a partir de éter alquilvinílico y haluro de ácido difluoroacético, en particular de cloruro de difluoroacetilo y etil vinil éter y subsiguiente eliminación para formar difluoroalcoxibutenona, en particular EDFBO.

Además, la invención también se refiere a un proceso para preparar alquenonas y también a un aparato para preparar precursores halogenados de alquenonas, por ejemplo utilizando el aparato anterior.

35 En dicho proceso, se hace circular el producto orgánico puro previamente producido, por ejemplo ETFBO, para ponerlo en marcha y se enfría, opcionalmente con la ayuda de una máquina de enfriamiento. Cuando se alcanza la temperatura objetivo respectiva, el primer reaccionante (por ejemplo TFAC) se introduce primero en forma gaseosa o líquida, antes del primer reactor, en el circuito (en particular circuito turbulento) y a continuación se añade el segundo reactivo (por ejemplo EVE) en un ligero exceso estequiométrico (por ejemplo, TFAC: EVE = 1:1,01 mol). El nivel en el matraz de los medios de circulación se mantiene constante haciendo funcionar una bomba de membrana y descargándose en los segundos medios, en los cuales, se lleva a cabo por lotes (en particular termólisis) la conversión de los precursores de productos orgánicos en los productos orgánicos con la eliminación del haluro de hidrógeno, por ejemplo la conversión de CETFBO en ETFBO con eliminación de HCl, una vez que el receptor del segundo medio está lleno o se alimenta continuamente la corriente de los precursores de los productos orgánicos (por ejemplo, CETFBO) desde los medios de circulación hacia los segundos medios, que entonces están bajo un ligero vacío opcional. Entonces tiene lugar continuamente o por lotes la destilación de precisión en una columna de destilación adicional aguas abajo.

Los ejemplos que siguen a continuación pretenden ilustrar la invención sin limitarla.

50 En estos ejemplos y a lo largo de esta memoria descriptiva las abreviaturas empleadas se definen como sigue: TFAC es cloruro de trifluoroacetilo, EVE es etil vinil éter, CETFBO es 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona, ETFBO es etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona.

Ejemplo 1 - Fabricación en dos etapas de 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona

55 Etapa (a)

60 En un matraz de tres bocas de 100 ml, coronado por un enfriador de hielo seco, equipado con un termómetro interno Pt100, se condensaron 66,24 g (0,5 moles) de cloruro de trifluoroacetilo a -30 °C. Se añadieron gota a gota 36,06 g (0,5 moles) de etil vinil éter durante 1 hora. Después de la adición, se añadieron 0,5 moles más de cloruro de trifluoroacetilo. La GC de una muestra mostró un rendimiento casi cuantitativo de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona.

## Etapa (b)

Después de la reacción de la etapa (a) descrita anteriormente, el matraz se calentó a temperatura ambiente y se sometió a destilación fraccionada a vacío. Una primera fracción (p.e. 59,3-66,4 °C a 47 mbar (4,7 kPa)) contenía una mezcla de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona y 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona, que se podía redestilar para proporcionar más 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona. Una segunda fracción (p.e. 66,4-70 °C a 30 mbar (3 kPa)) contenía etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona pura (relación E/Z 98,5:1,5). El rendimiento aislado fue del 97,5 % del rendimiento teórico.

10 Ejemplo 2 - Fabricación de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butano-2-ona y 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona en condiciones turbulentas y ETFBO como disolvente.

Procedimiento general: El ETFBO puro, obtenido mediante una síntesis previa, se colocó en la parte de flujo de un sistema de recirculación y se enfrió usando un enfriador. Este sistema de recirculación comprende un matraz de 20 l, 2 columnas de destilación de un metro rellenas de anillos Raschig de vidrio de 10 mm colocados encima de otra columna de destilación, una bomba de circulación (1500 l/h), 3 reactores tubulares de 3 m de longitud (1,5 cm de diámetro). Una vez que se alcanzó la temperatura deseada en el sistema de recirculación, se introdujo cloruro de trifluoroacetilo gaseoso o líquido (15 kg/h, 113,2 mol/h) en la circulación turbulenta delante del primer reactor de 3 m y a continuación se añadió un pequeño exceso molar de etil vinil éter (TFAC/EVE = 1:1,01) después del primer reactor de 3 m. El nivel en el matraz de 20 l del aparato de reciclado se mantuvo constante bombeando material usando una bomba de membrana en un segundo aparato. Este segundo aparato que sirve para la termólisis de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-butan-2-ona (CETFBO) a 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona (ETFBO), comprende un recipiente cerámico Pfaudler de 100 l con 3 columnas de destilación de un metro rellenas de anillos Raschig de vidrio de 10 mm y un refrigerador con eliminación. La conversión de CETFBO a ETFBO con de HCl tiene lugar mediante termólisis discontinua cuando el recipiente cerámico está lleno o mediante alimentación continua de la corriente de CETFBO desde el aparato de reciclado. La destilación fina se llevó a cabo adicionalmente de forma continua o discontinua en las columnas de destilación.

30 Ejemplo 2a:

El sistema de recirculación se llenó con ETFBO puro y se enfrió a una temperatura de 10 °C. Siguiendo el procedimiento general, se introdujeron TFAC y EVE a una velocidad de 12,4 mol/h y 12,8 mol/h, respectivamente. Una muestra de GC tomada cada hora en la parte superior del aparato de reciclado mostró una reacción completa de TFAC con EVE, por lo que la concentración de CETFBO aumentaba continuamente con una disminución de la concentración de ETFBO. La introducción continua de TFAC y EVE se llevó a cabo durante 8 horas y todo el material se recogió en el recipiente cerámico. La termólisis se llevó a cabo a 80 °C bajo una corriente de nitrógeno, seguido de destilación fraccionada para proporcionar 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona con un rendimiento aislado del 87 % del valor teórico y con una pureza (isómero cis + trans) del 98 %.

40 Ejemplo 2b:

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2a, pero el sistema de recirculación se mantuvo a una temperatura de 20 °C. Se obtuvo etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona con un rendimiento aislado del 87 % del rendimiento teórico y con una pureza (isómero cis + trans) del 98 %.

45 Ejemplo 3 - Conversión de CETFBO a ETFBO por tratamiento de termólisis.

Procedimiento general: Después de la reacción de la etapa (a), como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 1, el matraz, equipado con un condensador de reflujo, se calentó a la temperatura deseada usando un baño de aceite. La termólisis o termólisis instantánea se realizó en diferentes condiciones: a diferentes temperaturas, con o sin corriente de gas inerte o bajo vacío. La conversión de CETFBO a ETFBO fue seguida por análisis de GC. Cuando la composición de la mezcla de reacción permaneció constante, la mezcla de reacción resultante se sometió adicionalmente a una destilación al vacío (70 °C, 20 mbar (2 kPa)) para obtener etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona.

Los datos experimentales se resumen en la Tabla 1. El tiempo de termólisis se refiere al tiempo después del cual la composición de la mezcla de reacción permaneció constante.

Tabla 1:

Ejemplo	Condiciones	Tiempo de termólisis [min]	% en peso de CETFBO	% en peso de ETFBO (cis/trans)	Rendimiento aislado de ETFBO (%)
3a	80 °C	43	5,2	88,9/1,3	85,7
3b	80 °C/corriente de N <sup>2</sup> (241/h)	80	0,3	97,6/1,6	91,5
3c	80 °C/vacío (400 mbar (40 kPa))	80	1,4	95,1/1,7	89,3
3d	120 °C	17	1,2	94,3/1,4	89,9
3e	Termólisis instantánea a 120 °C	13	1,0	94,9/1,5	93,0
3f	Termólisis instantánea a 100 °C	25	2,8	93,7/1,4	93,7

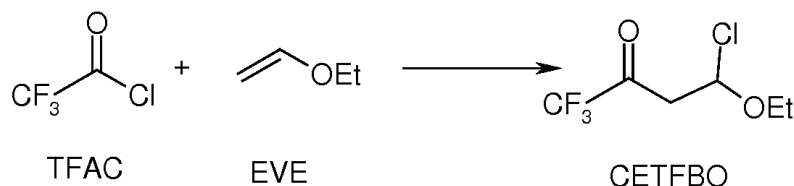
5

El % en peso de CETFBO y el % en peso de ETFBO (cis/trans) se midieron mediante análisis de GC.

Ejemplo 4

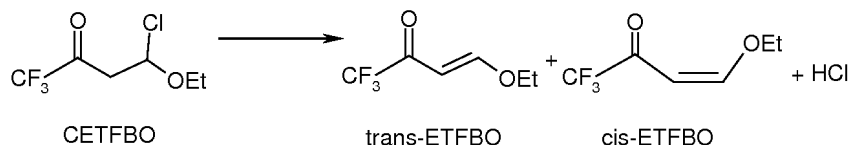
10 Reacción:

1ª etapa: Producción de 4-cloro-4-etoxi-1,1,1-trifluorobutano-2-en (CETFBO)



15

2ª etapa: Producción de 4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buteno-2-en (ETFBO)



20 Carga:

ETFBO	0,700 mol	119 g	76,9 % en peso
TFAC	0,175 mol	23,3 g	15,0 % en peso
EVE	0,175 mol	12,6 g	8,1 % en peso

25

30

Se presentaron 119 g (0,7 moles) de ETFBO en un matraz de tres bocas con enfriador de hielo seco y agitador magnético y se enfriaron a 0 °C. Después se introdujeron 23,3 g (0,175 moles) de TFAC desde un matraz de presión. El TFAC se disolvió muy fácilmente en ETFBO. A continuación, se añadieron 12,6 g (0,175 moles) de EVE de una vez. Se tomó una primera muestra (análisis GC, detector WLD) después de 21 minutos. Todavía quedaba el 2 % de TFAC en la mezcla. Después de 60 minutos todo el TFAC se había convertido. A continuación se llevó a cabo la termólisis durante 1 hora a 80 °C, hasta que no se desprendía más HCl y el lote se sometió a destilación de precisión de forma fraccionada en vacío a 10<sup>-3</sup> mbar (0,1 kPa). El rendimiento de ETFBO así aislado asciende al 97 % y la pureza es del 99,5 % (98,0 % de isómero trans, 1,5 % de isómero cis).

Ejemplo 5

35

Se vertió ETFBO puro en el aparato de circulación y la temperatura se ajustó a +10 °C. A continuación se añadió TFAC a una velocidad de 12,4 mol/h y EVE a una velocidad de 12,8 mol/h. Las muestras de GC tomadas cada hora desde la parte inferior del aparato de circulación indicaban una conversión completa de TFAC con EVE. La concentración del CETFBO circulante aumentó continuamente, mientras que la concentración de ETFBO disminuyó continuamente. El aparato se hizo funcionar bajo estas condiciones durante 8 horas y el material se recogió en el

segundo aparato. La termólisis subsiguiente a 80 °C en una corriente de nitrógeno para eliminar el HCl, seguida de una destilación de precisión fraccionada produjo ETFBO en un rendimiento aislado de 87 % del teórico y una pureza (isómero cis + trans) del 98,0 %.

5 Ejemplo 6

Se repitió el experimento como se describe en el Ejemplo 5, excepto por que la temperatura era de +20 °C. La selectividad y el rendimiento aislado fueron comparables con el experimento a +10 °C.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un precursor halogenado de una alquenona correspondiente a la Fórmula (I):  $R1-C(O)-CH_2-CH(X)-OR_2$  (I) en la que X representa flúor, cloro o bromo, y R1 es un grupo alquilo C1-C4 fluorado, o R1 representa  $CF_3C(O)CH_2$  y R2 representa arilo, arilo sustituido o un grupo alquilo C1-C10 que está opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno que comprende la reacción de un haluro de ácido carboxílico correspondiente a la Fórmula (II):  $R1-C(O)X$  (II) con un éter vinílico que corresponde a la Fórmula (III):  $CH_2=C(H)-OR_2$  (III), en ausencia o ausencia sustancial de un captador de ácidos, en un medio de reacción líquido y en el que el medio de reacción está en estado turbulento, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor de tanque continuamente agitado, y en el que el término "sustancial" representa un contenido de captador de ácido igual o inferior al 1 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que R1 es un grupo alquilo C1-C4 fluorado.
3. Proceso según la reivindicación 2, en el que R1 es un grupo  $CF_3$ .
4. Proceso según la reivindicación 2 o 3, en el que R2 es un grupo alquilo C1-C4, preferentemente un grupo metilo o etilo.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el haluro de ácido carboxílico es cloruro de trifluoroacetilo.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el éter vinílico y el haluro de ácido carboxílico se introducen en el medio de reacción líquido a través de una boquilla concéntrica que tiene un tubo de suministro interno y un tubo de suministro externo en el que el éter vinílico se suministra a través del tubo de suministro interno y el haluro de ácido carboxílico se suministra a través del tubo de suministro externo.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el proceso se lleva a cabo de manera continua.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el estado turbulento es suficiente para evitar la formación de puntos calientes.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el medio de reacción líquido contiene del 1 %, preferentemente del 5 % a menos del 20 % en peso de haluro de ácido carboxílico.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el éter vinílico se introduce en el medio de reacción líquido a una velocidad de 0,01 a 2 mol/hora/mol de haluro de ácido carboxílico.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 40 °C.
12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además retirar al menos una parte del medio de reacción líquido y hacer reaccionar adicionalmente dicha parte en un reactor de flujo pistón.
13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que al menos una parte del haluro de ácido carboxílico se introduce en el medio de reacción en estado líquido.
14. Un proceso para preparar una alquenona, que comprende (a) hacer reaccionar un haluro de ácido carboxílico con un éter vinílico para formar un precursor halogenado de la alquenona según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y (b) eliminar el haluro de hidrógeno de dicho precursor para formar la alquenona.
15. Proceso según la reivindicación 5, en el que el cloruro de trifluoroacetilo se introduce en el medio de reacción en forma líquida.