



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 020**

51 Int. Cl.:

C07C 51/58 (2006.01)

C07C 59/135 (2006.01)

C07C 53/50 (2006.01)

C07C 69/63 (2006.01)

C07C 69/708 (2006.01)

C07D 317/16 (2006.01)

C07D 317/42 (2006.01)

C07C 67/307 (2006.01)

C08F 16/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00911298 .8**

86 Fecha de presentación : **23.03.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1164122**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2001**

54 Título: **Procedimiento para producir un compuesto de flúor por medio de una fluoración en fase líquida.**

30 Prioridad: **23.03.1999 JP 11-78544**
31.08.1999 JP 11-246154

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **ASAHI GLASS COMPANY Ltd.**
12-1, Yurakucho 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405, JP

72 Inventor/es: **Okazoe, Takashi;**
Watanabe, Kunio;
Tatemasu, Shin y
Murofushi, Hidenobu

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 290 020 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

Procedimiento para producir un compuesto de flúor por medio de una fluoración en fase líquida.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para producir un compuesto con contenido en flúor, como un compuesto de fluoruro ácido útil en la industria. Asimismo, se describe un nuevo compuesto que es útil como precursor para un material de resina de flúor.

10 Antecedentes de la técnica

Hasta el momento, se ha conocido como método de fluoración de todas las porciones C-H en un compuesto con contenido en C-H para dar C-F, un método en el que se emplea trifluoruro de cobalto, un método de fluoración directa con un gas flúor o un método según el cual se lleva a cabo una reacción de fluoración en una célula electrolítica empleando fluoruro de hidrógeno electrolizado como fuente de flúor (que se denomina más adelante fluoración electroquímica). El método en el que se emplea trifluoruro de cobalto consiste en un método en el que se lleva a cabo la reacción a una alta temperatura a través de una reacción gas-sólido, en virtud de lo cual tiene lugar la isomerización o la rotura de enlace, pero conlleva el problema de la formación de diversos tipos de subproductos. En el caso de realizar el método de fluoración directa con gas flúor, se conocen un método en fase gaseosa o un método en fase líquida. No obstante, la reacción en fase gaseosa supone el problema de que durante la reacción de fluoración, tiene lugar la disociación de los enlaces simples C-C y se forman diversos tipos de sub-productos. En los últimos años, se ha descrito un método en fase líquida.

Por otra parte, se ha descrito también un método de fluoración en fase líquida haciendo reaccionar gas flúor con un compuesto que no contiene flúor (U.S.P. 5.093.432). Asimismo, se conoce también un método para obtener un compuesto de fluoruro ácido a través de la descomposición térmica de un compuesto éster perfluorado que tiene un índice de carbonos de al menos 16, describiéndose que este compuesto se puede obtener por fluoración directa de un compuesto de éster de hidrocarburo que tiene la estructura correspondiente en una fase líquida con gas flúor (J. Am. Chem. Soc., 120, 7117 (1998)).

El método en el que se emplea trifluoruro de cobalto o fluoración electroquímica presenta problemas como es la reacción de isomerización que tiene lugar o el problema de la rotura de la cadena principal, una reacción de re-unión, etc. que pueden ocurrir, y además presenta el inconveniente de no poderse obtener el compuesto deseado con buena pureza. En el caso de llevarse a cabo una reacción de fluoración en una fase líquida con gas flúor, es habitual emplear un disolvente capaz de disolver gas flúor, como disolvente para la reacción. No obstante, un compuesto de hidrocarburo como material de partida en un método convencional, presenta normalmente una baja solubilidad en el disolvente que se utiliza para la reacción de fluoración y, por consiguiente, la reacción se realiza a una concentración muy baja, según lo cual se da el problema de que la eficacia de producción es escasa o el problema de que haya que llevarse a cabo la reacción en una suspensión, algo desventajoso para la reacción. Por otra parte, cuando se ha tratado de fluorar un compuesto de hidrocarburo de bajo peso molecular en una fase líquida, se ha observado que surge el problema de que el rendimiento de reacción tiende a ser notablemente bajo.

Por otra parte, un monómero con contenido en flúor como perfluoro(éter alquil vinílico) es útil como monómero material de partida para una resina fluorada que tiene resistencia térmica y resistencia química. Por lo tanto, el perfluoro(éter alquil vinílico) se ha producido a nivel industrial a través de una reacción de dimerización de un epóxido perfluorado o por reacción de un fluoruro de perfluoroalcanoílo con un epóxido perfluorado en presencia de un fluoruro de metal alcalino para formar un fluoruro de perfluoro (2-alcoxi alcanoílo), seguido de descomposición térmica. No obstante, dicho método presenta el problema de que resulta difícil el control de la reacción de dimerización y además el precio del material de partida es alto y por tanto económicamente desventajoso.

Descripción de la invención

En la presente invención, y como resultado de un exhaustivo estudio sobre la causa de los problemas de los métodos convencionales, en primer lugar, se ha observado que la causa del bajo rendimiento en la reacción de fluoración en una fase líquida con gas flúor se puede atribuir al hecho de que, si el punto de ebullición del material de partida es bajo, el material de partida reaccionará en la fase gaseosa de manera que tendrá lugar una reacción de descomposición. Seguidamente, se ha observado que la reacción de descomposición se puede prevenir utilizando un compuesto con contenido en C-H asequible y económico como material de partida, convirtiéndolo a un compuesto de estructura específica que tenga un peso molecular alto de manera que la reacción en fase gaseosa difícilmente tenga lugar y que sea soluble en un disolvente para la reacción de fluoración, seguido de fluoración en fase líquida. Asimismo, se ha observado que se puede producir el compuesto con contenido en flúor deseado por disociación de un grupo unido tras la fluoración (por ejemplo, disociación a través de una reacción de descomposición térmica o una reacción de descomposición que se lleva a cabo en presencia de un nucleófilo o un electrófilo). Por otra parte, se ha encontrado un proceso continuo industrial reciclando el compuesto formado.

Concretamente, la presente invención proporciona un proceso para producir un compuesto que contiene flúor que se caracteriza por la reacción del compuesto (I) que se indica a continuación con el compuesto (II) que se indica a

ES 2 290 020 T3

continuación para formar el compuesto (III) que se indica a continuación que tiene un contenido en flúor de 30 a 86% en masa, la fluoración del compuesto (III) en una fase líquida para formar el compuesto (IV) que se indica a continuación y la conversión después del compuesto (IV) en el compuesto (V) que se indica a continuación, y/o el compuesto (VI), que se indica a continuación:

5	R^A-E^1	(I)
	R^B-E^2	(II)
10	R^A-E-R^B	(III)
	$R^{AF}-E^F-R^{BF}$	(IV)
	$R^{AF}-E^{F1}$	(V)
15	$R^{BF}-E^{F2}$	(VI)

en las que

20 R^A , R^B , son independientemente cada uno un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, un grupo (hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) halógeno, o un grupo orgánico monovalente (R^H) que se puede convertir a R^{HF} por reacción de fluoración en fase líquida,

25 R^{HF} : un grupo que tiene al menos un átomo de hidrógeno en un grupo seleccionado entre un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente parcialmente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, un grupo (hidrocarburo monovalente que contiene heteroátomo) parcialmente halógeno, sustituido por un átomo de flúor;

30 R^{AF} , R^{BF} , R^{AF} es un grupo que corresponde a R^A , y R^{BF} es un grupo que corresponde a R^B , y en el caso de que cada R^A y R^B sea un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, o un grupo (hidrocarburo saturado que contiene heteroátomo) halógeno, R^{AF} y R^{BF} son los mismos grupos que R^A y R^B , respectivamente, o grupos que tienen al menos un átomo de flúor presente en los grupos R^A y R^B sustituidos por un átomo de flúor, y en el caso en el que R^A y R^B sean grupos orgánicos monovalentes (R^H), R^{AF} y R^{BF} son R^{HF} , respectivamente;

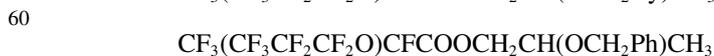
E^1 , E^2 : grupos reactivos que son mutuamente reactivos para formar un grupo de conexión bivalente (E);

E: un grupo de conexión bivalente formado por reacción de E^1 y E^2 ;

40 E^F : El mismo grupo que E, o un grupo que tiene E fluorado, siempre y cuando al menos uno entre R^{AF} , R^{BF} , y E^F no sea el mismo grupo que el R^A , R^B y E correspondiente, respectivamente;

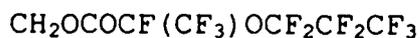
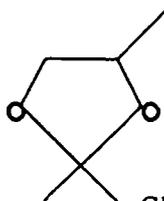
E^{F1} , E^{F2} : son cada uno de ellos independientemente un grupo formado por disociación de E^F .

45 Asimismo, se describen los nuevos compuestos que se indican a continuación, siempre que en la presente memoria descriptiva, Cy sea un grupo ciclohexilo, Ph un grupo fenilo y Cy^F un grupo perfluoro(ciclohexilo);

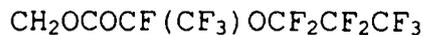
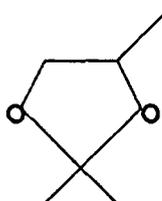


ES 2 290 020 T3

5



10



15

20



25



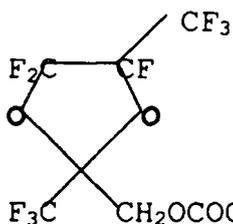
30



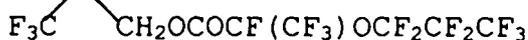
35



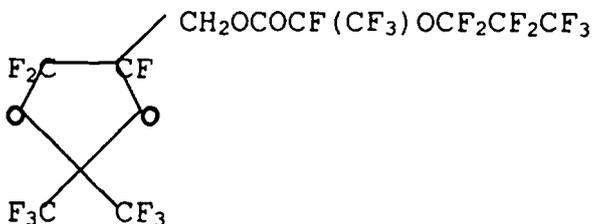
40



45

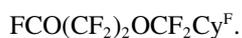


50



55

60



65

Mejor modo de realización de la invención*Descripción de los grupos descritos en la memoria descriptiva*

5 En la presente memoria descriptiva, un grupo orgánico monovalente se refiere a un grupo monovalente que comprende esencialmente átomos de carbono. El grupo orgánico monovalente puede contener o no átomos de flúor o átomos de hidrógeno. El número de carbonos del grupo orgánico monovalente es preferiblemente de 1 a 20, siendo particularmente preferible de 1 a 10, desde el punto de vista de la solubilidad en una fase líquida en el momento de la reacción de fluoración.

10 En la presente memoria descriptiva, el grupo hidrocarburo monovalente puede consistir en un grupo hidrocarburo alifático monovalente o un grupo hidrocarburo aromático monovalente, prefiriéndose un grupo hidrocarburo alifático monovalente. La estructura del grupo hidrocarburo alifático monovalente puede ser, por ejemplo, una estructura de cadena lineal, una estructura ramificada, una estructura cíclica, o una estructura que tiene una estructura parcialmente cíclica. En el grupo hidrocarburo alifático monovalente, puede estar presente un enlace simple, un enlace doble o un enlace triple como enlace carbono-carbono. Cuando el grupo hidrocarburo alifático monovalente es un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente, puede mencionarse un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo hidrocarburo alifático saturado monovalente que tiene una fracción cíclica (como por ejemplo un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquileno o un grupo bicicloalquilo, un grupo que tiene una estructura espiro alifática, o un grupo que tiene dicho grupo como estructura parcial), por ejemplo, prefiriéndose un grupo alquilo. Como grupo hidrocarburo aromático monovalente, se prefiere un grupo fenilo, un grupo arilo o dicho grupo que tiene un sustituyente.

20 Como átomo de halógeno en la presente memoria descriptiva, se pueden mencionar un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, prefiriéndose un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo.

30 Asimismo, en la presente memoria descriptiva, "halógeno" significa que al menos un átomo de hidrógeno presente en el grupo está sustituido por al menos un átomo de halógeno seleccionado entre un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. En el grupo del grupo halógeno, puede estar presente o no un átomo de hidrógeno.

35 "Parcialmente halógeno" significa que está presente un átomo de hidrógeno que no está sustituido por un átomo de halógeno en el grupo del grupo halógeno. "Perhalógeno" significa que no está presente ningún átomo de hidrógeno en el grupo del grupo halógeno.

40 En la presente memoria descriptiva, el grupo hidrocarburo monovalente halógeno puede consistir en un grupo que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el grupo hidrocarburo monovalente que se ha mencionado sustituido por un átomo de halógeno. Como dicho grupo hidrocarburo monovalente halógeno, es preferible un grupo alquilo de halógeno. Como átomo de halógeno del grupo alquilo de halógeno, es preferible un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Asimismo, como grupo hidrocarburo monovalente parcialmente halógeno, es preferiblemente un grupo alquilo parcialmente halógeno. Como grupo hidrocarburo monovalente perhalógeno, es preferible un grupo alquilo perhalógeno. Los átomos de halógeno en el grupo alquilo perhalógeno están compuestos preferiblemente por átomos de flúor solamente o átomos de flúor y átomos de halógeno distintos a átomos de flúor. Entre los ejemplos específicos de estos grupos se pueden mencionar los grupos descritos en los ejemplos de los compuestos que se exponen más adelante.

50 En la presente memoria descriptiva, el grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo puede ser un grupo que contiene en el grupo hidrocarburo saturado monovalente mencionado un heteroátomo que no experimenta cambios con la reacción de fluoración o un grupo de heteroátomos que no experimenta cambios con la reacción de fluoración. Se prefiere en particular un grupo que contiene en el grupo hidrocarburo saturado monovalente un heteroátomo bivalente o un grupo de heteroátomos bivalentes que no experimenta cambios con la reacción de fluoración.

55 El heteroátomo bivalente que no experimenta cambios con la reacción de fluoración es preferiblemente un átomo de oxígeno etérico, y el grupo heteroátomo bivalente que no experimenta cambios con la reacción de fluoración puede ser por ejemplo -C(=O)- o SO₂-.

60 Como grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, es preferible un grupo alquilo que contiene un átomo de oxígeno etérico, o un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene una porción que tiene un átomo de oxígeno etérico insertado entre los átomos carbono-carbono. Se prefiere en particular un grupo alcoxilquilo.

65 Asimismo, el grupo (hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) halógeno puede ser un grupo que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo que se ha mencionado sustituido por un átomo de halógeno, prefiriéndose un grupo halógeno(alcoxilquilo).

En el compuesto (I), R^A es un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, un grupo (hidrocarburo

ES 2 290 020 T3

saturado monovalente que contiene heteroátomo)halógeno o un grupo orgánico monovalente (R^H) que puede convertirse en R^{HF} a través de una reacción de fluoración en fase líquida.

5 Y, R^{HF} es un grupo que tiene al menos un átomo de hidrógeno en un grupo seleccionado entre un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente parcialmente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo y un grupo (hidrocarburo monovalente que contiene heteroátomo) parcialmente halógeno, sustituido por un átomo de flúor.

10 Cuando R^A es un grupo orgánico monovalente (R^H), un ejemplo específico de dicho grupo es un grupo (R^{H1}) que tiene un átomo de flúor en el R^{HF} deseado sustituido por un grupo de heteroátomos monovalentes que se puede convertir a un átomo de flúor a través de una reacción de fluoración, o un grupo (R^{H12}) que tiene al menos un enlace simple carbono-carbono en el R^{HF} deseado sustituido por un enlace doble carbono-carbono o un enlace triple carbono-carbono. Asimismo, es preferible que esté unido un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor al átomo de carbono que forma el enlace doble carbono-carbono o el enlace triple carbono-carbono en R^{H12} .

15 Aquí, el grupo de heteroátomos monovalentes que se pueden convertir a un átomo de flúor a través de una reacción de fluoración puede ser un grupo carboxilo. Por otra parte, el grupo (R^{H2}) puede ser un grupo ciclohexenilo, un grupo fenilo, un grupo alquenilo o un grupo alquinilo. A través de una reacción de fluoración en fase líquida, dicho R^{H2} se convierte en un enlace simple carbono-carbono por adición de átomos de flúor a los átomos de carbono formando un enlace insaturado. Por ejemplo, a través de una reacción de fluoración, el grupo fenilo se convierte en un grupo perfluorociclohexilo.

Explicación a cerca del compuesto (I)

25 En el compuesto (I), E^1 es un grupo reactivo que es capaz de formar un grupo de conexión bivalente (E) a través de una reacción con E^2 . Dicho grupo de conexión bivalente (E) puede ser un grupo que cambia o que no cambia a través de dicha reacción.

30 Como grupo de conexión bivalente (E), se puede mencionar un grupo que contiene enlace éster como $-CH_2OCO-$ o CH_2OSO_2- (siempre y cuando la orientación de estos grupos no esté limitada). Se prefiere en particular $-CH_2OCO$ desde el punto de vista de la utilidad del compuesto resultante. En lo que se refiere a E^1 y E^2 en el caso en el que E es un grupo que contiene enlace éster, uno de ellos puede ser $-CH_2OH$, y el otro puede ser $-COX$ (siendo X un átomo de halógeno), o $-SO_2X$. A continuación se expone una descripción detallada en referencia al caso en el que el grupo de conexión bivalente (E) es $-CH_2OCO-$.

35 En la presente invención, es posible emplear varios compuestos que difieren en la estructura de R^A , como compuesto (I). En concreto, al llevar a cabo la reacción de la presente invención mediante el uso de un compuesto (I) que tiene un grupo (R^A) que corresponde a R^{AF} en el compuesto deseado (V), es posible producir un compuesto (V) que solía ser difícil de obtenerse a través de un método convencional. De igual manera, se pueden emplear diversos compuestos que difieren en la estructura de R^B como compuesto (II). Como ejemplo de compuesto en el que la estructura R^{AF} es compleja, o un producto fluorado de bajo peso molecular en virtud del cual tienden a formarse varios tipos de subproductos a través de la reacción de fluoración. Como ejemplo de éste último, se puede mencionar un producto fluorado de aquel en el que el peso molecular del compuesto (I) inferior a 200, preferiblemente aquel en el que el peso molecular es de 50 a 200.

El compuesto (I) es preferiblemente un compuesto (Ia) en el que E^1 es $-CH_2OH$, siendo preferible en particular un compuesto (Ia-1) en el que R^A es R^{AH} , siendo sobre todo preferible un compuesto (Ia-2) en el que R^A es R^1 :



60 Aquí, R^A tiene el mismo significado que el que se ha dado para el compuesto (I). R^{AH} es un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, o un grupo (hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) halógeno. R^1 es un grupo alquilo, un grupo alcoxialquilo, un grupo halógeno alquilo o un grupo halógeno(alcoxialquilo).

65 Cuando R^1 es un grupo alquilo, es preferiblemente un grupo alquilo de C_{1-20} , prefiriéndose en particular un grupo alquilo de C_{1-10} . El grupo alquilo puede tener una estructura de cadena lineal, una estructura ramificada, una estructura cíclica o estructura parcialmente cíclica. El grupo alquilo de una estructura de cadena lineal puede ser por ejemplo un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo. El grupo alquilo de estructura ramificada puede ser por ejemplo un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo o un grupo terc-butilo.

Cuando R^1 es un grupo alcoxialquilo, es preferiblemente un grupo que tiene al menos un átomo de hidrógeno presente en el grupo alquilo mencionado sustituido por un grupo alcoxi. El número de carbonos de dicho grupo alcoxi

ES 2 290 020 T3

es preferiblemente de 1 a 8. Dicho grupo alcoialquilo puede ser por ejemplo un grupo etoximetilo, un grupo 1-propoxietilo o un grupo 2-propoxietilo.

5 Cuando R¹ es un grupo halógenoalquilo, los átomos de halógeno pueden ser de un tipo o de dos o más tipos, prefiriéndose átomos de cloro, átomos de bromo o átomos de cloro y átomos de bromo. Como ejemplo específico de dicho grupo, se puede mencionar un grupo clorometilo, un grupo bromometilo, un grupo 2,3-dicloropropilo o un grupo 3,4-diclorobutilo.

10 Cuando R¹ es un grupo halógeno(alcoialquilo), los átomos de halógeno pueden ser de un tipo o de dos o más tipos, prefiriéndose átomos de cloro, átomos de bromo, o átomos de cloro y átomos de bromo. Como ejemplo específico de dicho grupo, se puede mencionar un grupo 1-(3,4-diclorobutoxi)etilo o un grupo 1-(2-bromoetoxi)etilo.

15 Por otra parte, el compuesto (Ia-2) es preferiblemente un compuesto en el que R¹ es R⁴(R⁵O)CH- (siendo cada R⁴ y R⁵, que son independientes entre sí, un grupo alquilo o un grupo halógeno alquilo), un grupo 2,3-dicloropropilo o un grupo etilo, desde el punto de vista de la utilidad del producto. En concreto, el compuesto (Ia-2) es preferiblemente un compuesto (Ia-3), 3,4-dicloro-1-butanol o 1-propanol.

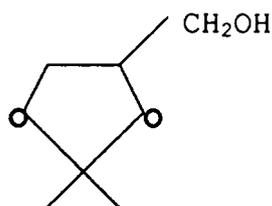


20 El compuesto (Ia-3) es preferiblemente 2-propoxi-1-propanol [(CH₃(CH₃CH₂CH₂O)CHCH₂OH] siendo R⁴ un grupo metilo y R⁵ un grupo n-propilo.

Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos específicos del compuesto (I). En las fórmulas siguientes, Cy es un grupo ciclohexilo, y Ph es un grupo fenilo.

- 25 CH₃(CH₃CH₂CH₂O)CHCH₂OH,
 CH₃(CH₂ClCHClCH₂CH₂O)CHCH₂OH,
 30 CH₃(BrCH₂CH₂O)CHCH₂OH,
 CH₃[CH₂ClCHClCH₂CH(CH₃)O]CHCH₂OH,
 CH₃CH₂CH₂OH,
 35 CH₂=CHCH₂OH,
 CH₂ClCHClCH₂CH₂OH,
 40 CH₂ClCH₂OH,
 CH₂BrCH₂OH
 CyCH₂OCH(CH₃)CH₂OH
 45 PhCH₂OCH(CH₃)CH₂OH,
 CH₃(CH₂)₉OCH(CH₃)CH₂OH,
 50 PhCH₂O(CH₂)₂CH₂OH,
 CH₂=CHCH₂O(CH₂)₂CH₂OH,
 CH₃CH₂CH₂OCH₂CH(CH₃)OH,
 55 CF₂ClCFClCH₂CH₂OH,





5

10

El compuesto (Ia) es un compuesto que está disponible fácilmente o que se puede sintetizar a través de un método conocido. Por ejemplo, se puede sintetizar fácilmente 3,4-dicloro-1-butanol a través de un método conocido descrito v.g., en la patente EE.UU. 4.261.901. Por otra parte, se pueden sintetizar 2-alcoxialcoholes a través de métodos conocidos descritos por ejemplo en J. Am. Chem. Soc., 49, 1080(1927), Bull. Soc. Chim. Fr., 1813 (1960), Can. J. Chem. 43, 1030 (1965), Synthesis, 280 (1981). Los 3-alcoxialcoholes se pueden sintetizar fácilmente a través de métodos conocidos descritos por ejemplo en Tetrahedron Lett., 36, 9161 (1995), J. Org. Chem., 62, 7439 (1997). Los alcoholes que tienen una cadena principal dioxolano se pueden sintetizar fácilmente a través de métodos conocidos descritos por ejemplo en Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2561 (1997).

20

Explicación a cerca del compuesto (II)

Se hace reaccionar el compuesto (I) con el compuesto (II). En el compuesto (II), R^B es un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, un grupo (hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) halógeno, o un grupo orgánico monovalente (R^{FI}), que puede convertirse a R^{HF} a través de una reacción de fluoración en fase líquida, siendo los modos de realización de estos grupos los mismos que R^A . En lo que se refiere a R^B , su estructura se ajusta preferiblemente en relación con la estructura de R^A , de manera que el compuesto (III) resultante sea fácilmente soluble en una fase líquida para su uso en el momento de la fluoración.

30

Asimismo, en la presente invención, es preferible que uno de cada R^A y R^B sea un grupo orgánico monovalente que contiene átomos de flúor. Asimismo, el contenido en flúor del compuesto (III) (la proporción de átomos de flúor en la molécula) se cambia preferiblemente dependiendo del tipo de fase líquida que se emplee para la reacción de fluoración. Normalmente, el contenido en flúor es de 10 a 86% en masa, preferiblemente de 10 a 76% en masa, siendo aún más preferible de 30 a 76% en masa. Es preferible seleccionar R^A y R^B para que el contenido en flúor se encuentre dentro de este intervalo.

35

R^A puede consistir en un grupo que contiene o no átomos de flúor. En cambio, R^B es preferiblemente un grupo perhalógeno, siendo particularmente preferible un grupo perfluoro, ya que el proceso continuo que se menciona más adelante se puede llevar a cabo fácilmente.

40

El compuesto (II) puede ser un producto comercial o se puede formar el compuesto (VI) a través del método de la presente invención que se describe más adelante.

45

Tal como se ha descrito anteriormente, E^2 en el compuesto (II) es preferiblemente $-COX$ o $-SO_2X$ (siendo X un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro o un átomo de flúor y, cuando se lleva a cabo un proceso continuo, X es preferiblemente un átomo de flúor), siendo particularmente preferible $-COX$.

Concretamente, el compuesto (II) es preferiblemente un compuesto (IIb) en el que E^2 es $-COF$, siendo particularmente preferible un compuesto (IIb-1), en el que R^B es R^{BF1} , siendo especialmente preferible un compuesto (IIb-2) en el que R^B es R^2 .

50

$FCOR^B$ (IIb)

55

$FCOR^{BF1}$ (IIb-1)

$FCOR^2$ (IIb-2)

Aquí, R^B tiene el mismo significado que el significado en el compuesto (II). R^{BF1} es un grupo hidrocarburo saturado monovalente perhalógeno o un grupo (hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) perhalógeno. R^2 es un grupo perhalógenoalquilo o un grupo perhalógeno (alcoxialquil-1).

60

R^{BF1} es preferiblemente R^{BF10} (siendo R^{BF10} un grupo perfluoro hidrocarburo saturado monovalente, un grupo perfluoro (hidrocarburo saturado monovalente parcialmente clorado), un grupo perfluoro(hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) o un grupo perfluoro(hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo parcialmente clorado).

65

ES 2 290 020 T3

El átomo de halógeno en R^2 es preferiblemente un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Asimismo, los átomos de halógeno en R^2 pueden ser de un tipo o de dos o más tipos, prefiriéndose en particular el caso en el que todos los átomos de halógeno de R^2 son átomos de flúor, o 1 o 2 átomos de halógeno en R^2 son átomos de cloro o átomos de bromo y todos los demás átomos de halógeno son átomos de flúor. R^2 es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoro(alquilo parcialmente clorado), un grupo perfluoro(alcoxialquilo) o un grupo perfluoro(alcoxialquilo parcialmente clorado).

Cuando R^2 es un grupo perhalógeno alquilo, el número de carbonos es preferiblemente de 1 a 20, siendo particularmente preferible de 1 a 10. Dicho grupo puede tener una estructura de cadena lineal o una estructura ramificada. Cuando el grupo perhalógenoalquilo tiene una estructura de cadena lineal puede ser por ejemplo $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_2CF_3$, $-CClF_2$, $-CBrF_2$, ó $-CF_2CFCICF_2Cl$. Cuando el grupo perhalógeno alquilo tiene una estructura ramificada puede ser por ejemplo $-CF(CF_3)_2$, $-CF_2CF(CF_3)$, $-CF(CF_3)CF_2CF_3$ o $-C(CF_3)_3$.

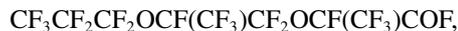
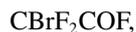
Cuando R^2 es un grupo perhalógeno(alcoxialquilo), la estructura de la fracción del grupo alcoxialquilo es preferiblemente una estructura que tiene un átomo de hidrógeno presente en un grupo alquilo de C_{1-20} , (preferiblemente C_{1-10}) sustituido por un grupo alcoxi de C_{1-8} .

Como ejemplo del caso en el que R^2 es un grupo perhalógeno(alcoxialquilo), se pueden mencionar por ejemplo $-CF(OCF_2CF_2CF_3)CF_3$, $-CF(OCF_2CF_2CFCICF_2Cl)CF_3$ o $-CF(OCF_2CF_2Br)CF_3$, por ejemplo.

Desde el punto de vista de la utilidad del producto, el compuesto (IIb-2) es preferiblemente el compuesto (IIb-3) que se indica a continuación (en el que cada R^8 y R^9 , que son independientes uno del otro, es un grupo perhalógenoalquilo), un compuesto (IIb-2) en el que R^2 es $-CF_2CFCICF_2Cl$ o CF_3CF_2COF .



Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos específicos del compuesto (II):



Como compuesto (II), es particularmente preferible $CF_3(CF_3CF_2CF_2O)CFCOF$. Este compuesto es asequible fácilmente como producto intermedio para un perfluoro(éter alquil vinílico).

La reacción del compuesto (I) con el compuesto (II) se puede llevar a cabo aplicando métodos de reacción y condiciones conocidos dependiendo de las estructuras de E^1 y E^2 y su combinación. Por ejemplo, se puede llevar a cabo la reacción del compuesto (Ia) en el que E^1 es $-CH_2OH$ con un compuesto (IIb) en el que E^2 es $-COX$ en condiciones de reacción conocidas. Dicha reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente (en adelante denominado disolvente 1), pero es preferible llevar a cabo la reacción en ausencia del disolvente 1, desde el punto de vista de la eficacia del volumen. En el caso de utilizar disolvente 1, es preferible diclorometano, cloroformo, trietilamina o una mezcla de disolventes de trietilamina con tetrahidrofurano. La cantidad de disolvente 1 es preferiblemente de 50 a 500% en masa, en función de la cantidad total del compuesto (Ia) y el compuesto (IIb).

En la reacción del compuesto (Ia) con el compuesto (IIb), se formará un ácido representado por HX . Cuando se usa un compuesto en el que X es un átomo de flúor como compuesto (IIb), se formará HF , y puede estar presente en el sistema de reacción, como agente de captura para HF , un fluoruro de metal alcalino (preferiblemente NaF o KF) o una trialkilamina. Es preferible utilizar un agente de captura para HF , cuando el compuesto (Ia) o el compuesto (IIb)

ES 2 290 020 T3

es un compuesto que es inestable frente a un ácido. Asimismo, cuando no se utiliza un agente de captura para HF, es preferible descargar HF del sistema de reacción según va acompañado en una corriente de nitrógeno. Cuando se emplea un fluoruro de metal alcalino, su cantidad es preferiblemente de 1 a 10 veces más, en función del compuesto (IIb).

5 La temperatura para la reacción del compuesto (Ia) con el compuesto (IIb) es normalmente, de manera preferible al menos -50°C, preferiblemente +100°C como máximo o la temperatura del punto de ebullición del disolvente como máximo. Asimismo, el período de reacción de dicha reacción se puede cambiar adecuadamente dependiendo de las velocidades de suministro de los materiales de partida y de las cantidades de los compuestos que se utilicen para la reacción. La presión de reacción (presión manométrica, que se aplica también en adelante) es preferiblemente la comprendida entre la presión atmosférica y 2 MPa.

Explicación a cerca del compuesto (III)

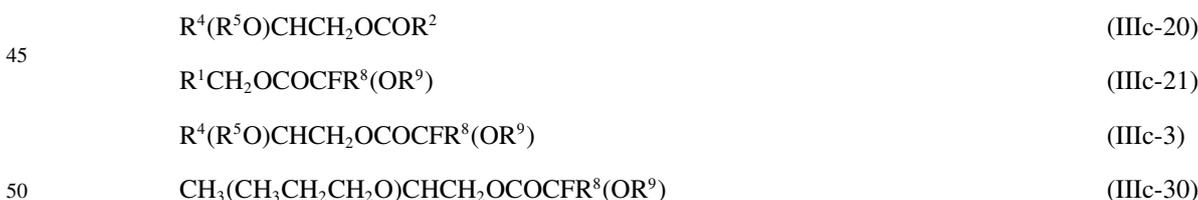
15 A través de la reacción del compuesto (I) con el compuesto (II) se formará el compuesto (III). En el compuesto (III), R^A es el mismo grupo que R^A para el compuesto (I) y R^B es el mismo grupo que R^B en el compuesto (II). E es un grupo de conexión bivalente formado a través de la reacción de E¹ con E², pudiéndose mencionar los grupos que se han mencionado antes. El peso molecular del compuesto (III) es preferiblemente de 200 a 1000, pudiéndose llevar a cabo así la reacción de fluoración en una fase líquida de forma suave. Si el peso molecular es demasiado reducido, el compuesto (III) tiende a ser fácilmente volátil y es probable que tenga lugar una reacción de descomposición en la fase gaseosa durante la reacción de fluoración en fase líquida. Por otra parte, si el peso molecular es demasiado grande, la purificación del compuesto (III) tiende a ser difícil.

25 Asimismo, el contenido en flúor del compuesto (III) es preferiblemente la cantidad que se ha mencionado. El compuesto (III) es preferiblemente un compuesto (IIIc) que se forma por reacción del compuesto (Ia) con el compuesto (IIb), siendo particularmente preferible un compuesto (IIIc-1) que se forma a través de la reacción del compuesto (Ia-1) con el compuesto (IIb-1), siendo especialmente preferible un compuesto (IIIc-2) que se forma por reacción de un compuesto (Ia-2) con un compuesto (IIb-2):

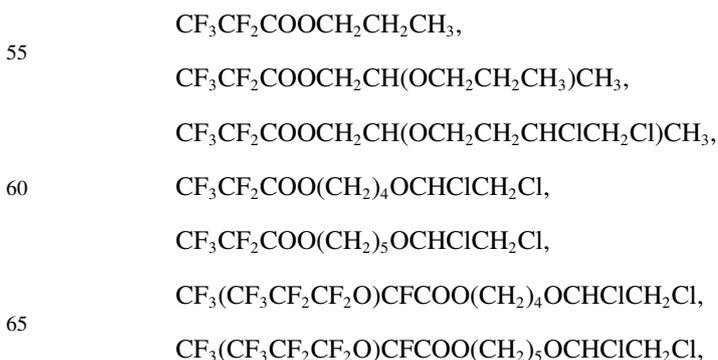


35 en las que R^A, R^B, R^{AH}, R^{BF1}, R¹ y R² tienen los mismos significados que se han descrito antes, y los modos de realización preferibles también son los mismos.

40 Preferiblemente, el compuesto (IIIc-2) es un compuesto (IIIc-20) en el que R¹ es R⁴(R⁵O)CH-, un compuesto (IIIc-21) en el que R² es CFR⁸(OR⁹), o CF₃CF₂COOCH₂CH₂CH₃, en el que R¹ es un grupo etilo y R² es un grupo pentafluoroetilo. Asimismo, el compuesto (IIIc-2) es preferiblemente un compuesto (IIIc-3) en el que R¹ es R⁴(R⁵O)CH-, y R² es -CFR⁸(OR⁹), siendo especialmente preferible un compuesto (IIIc-30):

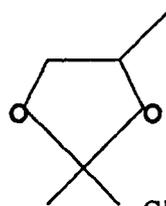


Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos específicos del compuesto (III):

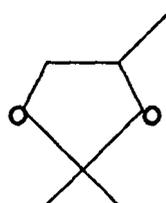


ES 2 290 020 T3

$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$
 $\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$,
 5 $\text{CCIF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CBrF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$,
 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br})\text{CH}_3$,
 10 $\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_2\text{ClCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$,
 15 $\text{CF}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CF}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$,
 20 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_3$,
 25 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{Ph}$,
 30 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$,
 35 $\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{CFCICOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$,



45 $\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$



55 $\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

60 El nuevo compuesto (III) que se ha mencionado es útil como producto intermedio para un material de resina fluorada, y se puede llevar a un material de resina fluorada a través de la reacción que se describe más adelante. En especial en el nuevo compuesto (III), se puede llevar un compuesto que tiene $-\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ en sus terminales moleculares a un material de resina fluorada que tiene dos grupos insaturados polimerizables.

65 Se puede purificar un producto bruto que contiene el compuesto (III) formado a través de la reacción del compuesto (I) con el compuesto (II), dependiendo del propósito en particular o se puede utilizar para la siguiente reacción como tal. Desde el punto de vista de llevar a cabo la reacción de fluoración de la siguiente etapa de forma segura, es preferible separar el compuesto (III) del producto bruto y purificarlo.

ES 2 290 020 T3

El método de purificación del producto bruto puede consistir por ejemplo en un método de destilación del producto bruto directamente, un método de tratamiento del producto bruto con agua alcalina diluida, seguido de separación de líquidos, un método de extracción del producto bruto con un disolvente orgánico adecuado, seguido de destilación, o cromatografía de columna sobre gel de sílice.

5 Explicación a cerca del compuesto (Ivd)

10 A continuación, en la presente invención, se somete a fluoración el compuesto (III) en una fase líquida para obtener el compuesto (IV). La fluoración en fase líquida se lleva a cabo preferiblemente a través de un método de fluoración del compuesto (IIIc) en un disolvente con gas flúor (método de fluoración 1) o por fluoración electroquímica (método de fluoración 2), siendo particularmente preferible el método de fluoración 1.

15 Cuando se lleva a cabo la fluoración a través del método de fluoración 2, es preferible disolver el compuesto (III) en ácido fluorhídrico anhidro para obtener una solución, y se electroliza esta solución en una célula electrolítica para fluorar el compuesto (III) para formar el compuesto (IV).

20 Cuando la fluoración se lleva a cabo a través del método de fluoración 1, se hace reaccionar el compuesto (III) y gas flúor en un disolvente (en adelante denominado disolvente 2) para formar un compuesto (IV). Se puede utilizar gas flúor como tal, o se puede emplear gas flúor diluido con un gas inerte. Como gas inerte, es preferible gas nitrógeno o gas helio, siendo particularmente preferible gas nitrógeno por razones económicas. La cantidad de gas flúor en el gas nitrógeno no está limitada en particular, siendo preferible al menos un 10% desde el punto de vista de la eficacia, y siendo particularmente preferible al menos 20%.

25 El disolvente 2 que se utiliza a través del método del método de fluoración 1 es preferiblemente un disolvente que no contiene enlace C-H y que contiene necesariamente un enlace C-F. Asimismo, es preferible un perfluoroalcano o un disolvente orgánico obtenido por perfluoración de un disolvente orgánico conocido que tiene al menos un átomo seleccionado entre átomo de cloro, un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno en su estructura. Asimismo, como disolvente 2 se emplea preferiblemente un disolvente que proporciona una alta solubilidad al compuesto (III), siendo particularmente preferible emplear un disolvente con el que se pueda disolver al menos 1% en masa del compuesto (III), en particular un disolvente con el que se pueda disolver al menos un 5% en masa.

30 Entre los ejemplos de disolvente 2 se puede mencionar un compuesto (IIb-2), un compuesto (IVd-2), tal como se describe más adelante, perfluoroalcanos (como FC-72), perfluoroéteres (como FC-75 y FC-77), perfluoropoliéteres (nombres comerciales: KRYTOX, FOMBLIN, GALDEN y Demnum), clorofluorocarbonos (nombre comercial: Flon Lube), clorofluoropoliésteres, perfluoroalquilaminas [como perfluorotrialquilamina] y un fluido inerte (marca comercial: Fluorinert). Entre ellos, es preferible perfluorotrialquilamina, el compuesto (V) o el compuesto (VI) (preferible el compuesto (IIb-2), el compuesto (IV) (preferiblemente el compuesto (IVd-2)). En particular, cuando se emplea el compuesto (IV), el compuesto (V) o el compuesto (VI), existirá la ventaja de que la elaboración tras la reacción será fácil. La cantidad de disolvente 2 es preferiblemente al menos cinco veces más la masa, en particular entre 10 y 100 veces más la masa, en relación con el compuesto (III).

35 El tipo de reacción para la reacción de fluoración del método de fluoración 1 es preferiblemente un sistema discontinuo o un sistema continuo. Especialmente, desde el punto de vista del rendimiento de la reacción y la selectividad, es preferible un sistema continuo (2), que se describe más adelante. Asimismo, el gas flúor puede ser un gas flúor diluido con un gas inerte, como por ejemplo gas nitrógeno, tanto cuando se lleva a cabo la reacción a través de un sistema discontinuo como cuando se lleva a cabo a través de un sistema continuo.

40 *Sistema continuo (1)* Se introducen en un reactor el compuesto (III) y el disolvente 2, y se comienza la agitación. Un método de reacción a una temperatura de reacción y una presión de reacción determinadas previamente al mismo tiempo que se suministra de forma continua gas flúor.

45 *Sistema continuo (2)* Se introduce en un reactor el disolvente 2 y se inicia la agitación. Un método de suministro del compuesto (III), el disolvente 2 y gas flúor a una temperatura de reacción y una presión de reacción determinadas previamente en una relación molar previamente determinada de manera continua y simultánea. En el sistema continuo (2), cuando se suministra el compuesto (III), es preferible suministrar el compuesto (III) tal como queda diluido con el disolvente 2 para mejorar la selectividad y para suprimir la cantidad de productos secundarios. Asimismo, en el sistema continuo (2), cuando se diluye el compuesto (III) con el disolvente, es preferible ajustar la cantidad del disolvente 2 a al menos cinco veces más en masa, siendo particularmente preferible al menos 10 veces más en masa en relación con el compuesto (III).

50 En lo que se refiere a la cantidad de flúor que se utiliza para la reacción de fluoración, cuando se lleva a cabo la reacción a través de un sistema discontinuo, es preferible introducir gas flúor de manera que la cantidad de los átomos de flúor se encuentre siempre en un equivalente en exceso, en relación con los átomos de hidrógeno del compuesto (III), siendo particularmente preferible que el gas flúor se utilice para que llegue a ser al menos 1,5 veces más por equivalente, desde el punto de vista de la selectividad. Asimismo, cuando se lleva a cabo la reacción a través de un proceso continuo, es preferible suministrar de manera continua gas flúor para que la cantidad de los átomos de flúor sea equivalente en exceso en relación con los átomos de hidrógeno del compuesto (III), siendo particularmente preferible suministrar de forma continua gas flúor para que llegue a ser al menos 1,5 veces más el equivalente, en relación con el compuesto (III) desde el punto de vista de la selectividad.

ES 2 290 020 T3

La temperatura de reacción para la reacción de fluoración a través del método de fluoración 1 puede variar dependiendo de la estructura del grupo de conexión bivalente (E), si bien normalmente es preferiblemente al menos -60°C , y como máximo el punto de ebullición del compuesto (III) y, desde el punto de vista del rendimiento de la reacción, la selectividad y la eficacia para un funcionamiento industrial, es particularmente preferible la comprendida entre -50°C y $+100^{\circ}\text{C}$, siendo especialmente preferible la comprendida entre -20°C y $+50^{\circ}\text{C}$. La presión de reacción de la reacción de fluoración no está limitada en particular, siendo particularmente preferible la comprendida entre la presión atmosférica y 2 MPa desde el punto de vista del rendimiento de la reacción, la selectividad y la eficacia para un funcionamiento industrial.

Por otra parte, para que tenga lugar el proceso del método de fluoración 1 de manera eficiente, es preferible añadir un compuesto que contenga enlaces C-H al sistema de reacción o llevarlo a cabo en presencia de luz ultravioleta. Por ejemplo, en una reacción del sistema discontinuo, es preferible añadir un compuesto que contiene enlace C-H al sistema de reacción y llevarlo a cabo en presencia de luz ultravioleta en una etapa posterior de la reacción de fluoración. En una reacción del sistema continuo, es preferible añadir un compuesto que contiene enlace C-H, o llevarlo a cabo en presencia de luz ultravioleta, en virtud de lo cual el compuesto (III) presente en el sistema de reacción pueda fluorarse eficientemente y se pueda mejorar de forma considerable la velocidad de reacción. El período para la irradiación ultravioleta es preferiblemente de 0,1 a 3 horas.

El compuesto que contiene enlaces C-H es un compuesto orgánico distinto al compuesto (III), prefiriéndose en particular un hidrocarburo aromático. Es especialmente preferible por ejemplo benceno o tolueno. La cantidad de dicho compuesto con contenido en enlaces C-H es preferiblemente la comprendida entre 0,1 y 10% en moles, siendo particularmente preferible de 0,1 a 5% en moles, en relación con los átomos de hidrógeno del compuesto (III).

Es preferible añadir el compuesto que contiene enlaces C-H en un estado en el que esté presente el gas flúor en el sistema de reacción. Asimismo, cuando se añade el compuesto que contiene enlace C-H, es preferible presurizar el sistema de reacción. La presión durante la presurización es preferiblemente de 0,01 a 5 MPa.

En la reacción de fluoración del compuesto (III), se formará un compuesto (IV). En el compuesto (IV), R^{AF} es un grupo que corresponde a R^{A} , y R^{BF} es un grupo que corresponde a R^{B} . En el caso en el que cada R^{A} y R^{B} es un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo o un grupo (hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) halógeno, cada R^{AF} y R^{BF} es el mismo grupo que R^{A} y R^{B} , respectivamente, o un grupo que tiene al menos un átomo de hidrógeno presente en el grupo de R^{A} o R^{B} sustituido por un átomo de flúor. R^{AF} y R^{BF} son preferiblemente grupos que están sustituidos por flúor, y en dichos grupos, pueden estar presentes átomos de hidrógeno sin sustituir. Preferiblemente, se cambian las cantidades de átomos de hidrógeno en dichos grupos de forma adecuada dependiendo del propósito en particular.

Por otra parte, cuando se somete a fluoración un compuesto (III) en el que están presentes átomos de hidrógeno en R^{A} y R^{B} , R^{AF} y R^{BF} en el compuesto (IV) que se va a formar pueden ser grupos en los que los átomos de hidrógeno pueden estar presentes o no, preferiblemente, grupos en los que no están presentes átomos de hidrógeno, siendo particularmente preferibles grupos en los que todos los átomos de hidrógeno en R^{A} y R^{B} están sustituidos por átomos de flúor.

Por otra parte, en el caso en el que incluso estén presentes átomos de hidrógeno en R^{A} y R^{B} dichos átomos de hidrógeno no son susceptibles de fluoración, o en el caso en el que se emplee un compuesto (III) en el que R^{A} y R^{B} sean grupos perhalógeno, R^{AF} y R^{BF} en el compuesto (IV) son los mismos grupos que R^{A} y R^{B} , respectivamente. En el caso en el que R^{A} y R^{B} sean grupos orgánicos monovalentes (R^{H}), R^{AF} y R^{BF} son R^{HF} que corresponden a dicho R^{H} , respectivamente.

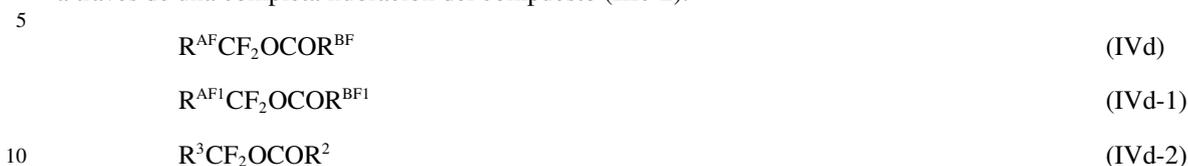
En la reacción de fluoración en fase líquida, resulta difícil ajustar la posición para introducir un átomo de flúor y, en consecuencia, R^{AF} y R^{BF} en el compuesto (IV) son preferiblemente grupos que no contienen átomos de hidrógeno. En concreto, cuando se emplea un compuesto (III) en el que cada R^{A} y R^{B} es un grupo que contiene átomos de hidrógeno, es preferible obtener un compuesto (IV) que tiene R^{AF} y R^{BF} , en los que todos esos átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de flúor.

Cada R^{AF} y R^{BF} es preferiblemente un grupo perfluoro hidrocarburo saturado monovalente, un grupo perfluoro (hidrocarburo saturado monovalente parcialmente halógeno), un grupo perfluoro(hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo), o un grupo perfluoro(hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) parcialmente halógeno].

E^{F} es el mismo grupo que E, o un grupo que tiene E fluorado. Un ejemplo de este último grupo puede consistir en un grupo que tiene al menos un átomo de hidrógeno presente en E fluorado, o en el caso en el que está presente una fracción $-\text{CH}=\text{CH}$ en E, un grupo al que se han añadido átomos de flúor a dicha fracción para formar $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$. Por otra parte, el compuesto (IV) no tiene la misma estructura que el compuesto (III) y al menos uno entre R^{AF} , R^{BF} y E^{F} es de una estructura diferente a la R^{A} , R^{B} y E correspondiente, respectivamente. En concreto, al menos uno entre R^{A} , R^{B} y E es un grupo modificado a través de la reacción de fluoración.

ES 2 290 020 T3

El compuesto (IV) es preferiblemente un compuesto (IV-d) que está formado por fluoración de un compuesto (III) en el que E es $-\text{CH}_2\text{OCO}-$, siendo preferible en particular un compuesto (IVd-1) que se forma a través de una fluoración completa del compuesto (IIIc-1), siendo especialmente preferible un compuesto (IVd-2) que está formado a través de una completa fluoración del compuesto (IIIc-2).



en las que

R^{AF} y R^{BF} tienen los mismos significados que los que se han dado en el compuesto (IV):

15 R^{AF1} : R^{AF1} es un grupo que corresponde a R^{AH} y cuando R^{AH} es un grupo que contiene átomos de hidrógeno, un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno de dicho grupo sustituidos por átomos de flúor y, cuando R^{AH} es un grupo que no contiene ningún átomo de hidrógeno, el mismo grupo que R^{AH} ,

20 R^{BF1} : Un grupo hidrocarburo saturado monovalente perhalógeno o un grupo (hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) perhalógeno;

25 R^3 : Un grupo que corresponde a R^1 , y cuando R^1 es un grupo que no contiene hidrógeno, el mismo grupo que R^1 , y cuando R^1 es un grupo que contiene átomos de hidrógeno, un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno en dicho grupo sustituidos por átomos de flúor;

R^2 : el mismo grupo que R^2 en (IIIc-2).

30 Asimismo, desde el punto de vista de la utilidad, el compuesto (IVd-2) es preferiblemente un compuesto (IVd-2) en el que R^3 es $\text{R}^6(\text{R}^7\text{O})\text{CF}-$, un compuesto (IVd-21) en el que R^2 es $-\text{CFR}^8(\text{OR}^9)$, o un perfluoro(propionato de propilo) en el que R^2 y R^3 son grupos perfluoroetilo:



en la que

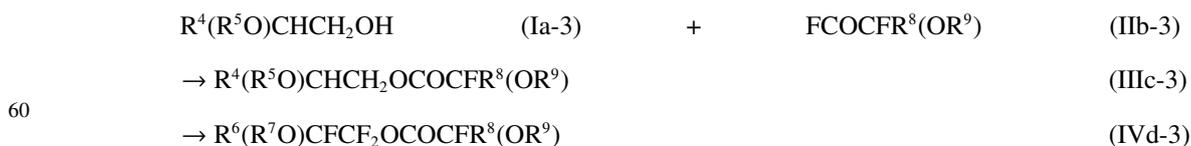
R^2 , R^3 : tienen los mismos significados que se han descrito antes;

40 R^6 : Un grupo que corresponde a R^4 , y cuando R^4 es un grupo que no contiene ningún átomo de hidrógeno, el mismo grupo que R^4 , y cuando R^4 es un grupo que contiene átomos de hidrógeno, un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno en dicho grupo sustituidos por átomos de flúor;

45 R^7 : Un grupo que corresponde a R^5 y cuando R^5 es un grupo que no contiene ningún átomo de hidrógeno, el mismo grupo que R^5 y cuando R^7 es un grupo que contiene átomos de hidrógeno, un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno en dicho grupo sustituidos por átomos de flúor;

R^8 , R^9 : Tienen los mismos significados que se han descrito antes.

50 Asimismo, el compuesto (IVd-2) es preferiblemente un compuesto (IVd-3) en el que R^3 es $\text{R}^6(\text{R}^7\text{O})\text{CF}-$, y R^2 es $-\text{CFR}^8(\text{OR}^9)$. Dicho compuesto (IVd-3) se puede producir a través de la siguiente ruta de producción. En concreto, se puede obtener por reacción del compuesto (Ia-3) con el compuesto (IIb-3) para formar un compuesto (IIIc-3) y fluorando el compuesto (IIIc-3) en fase líquida (preferiblemente, por reacción con gas flúor en un disolvente). Los símbolos de las siguientes fórmulas tienen los mismos significados que se han descrito antes.



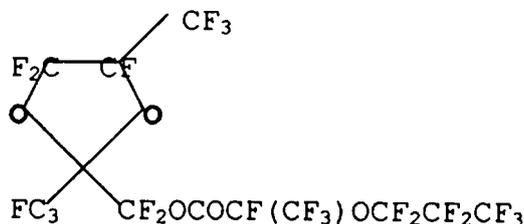
Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos específicos del compuesto (IV):



ES 2 290 020 T3

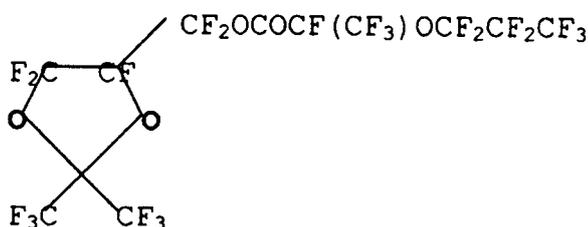


35



40

45



50

55

60 En la reacción de fluoración en fase líquida del compuesto (III), cuando tiene lugar una reacción para sustituir los átomos de hidrógeno con flúor, se formará HF como producto secundario. Para eliminar el HF formado como producto secundario, es preferible incorporar un barredor de HF en el sistema de reacción o poner en contacto el gas de salida con un barredor de HF en la salida de gas del reactor. Como barredor de HF, se pueden emplear los mismos que se han descrito antes, prefiriéndose NaF.

65 Cuando se incorpora el barredor de HF en el sistema de reacción, la cantidad es preferiblemente la comprendida entre 1 y 20 moles, más preferiblemente entre 1 y 5 moles más, en relación con la cantidad total de átomos de hidrógeno presentes en el compuesto (III). En el caso en el que se disponga el barredor de HF en la salida del reactor, es preferible disponer (1) un condensador (preferiblemente mantenido a una temperatura comprendida entre 10°C y la temperatura ambiente, siendo particularmente preferible aproximadamente 20°C) (2) una capa rellena con pelets de NaF y (3) un

condensador (mantenido preferiblemente a una temperatura comprendida entre -78°C y $+10^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente entre -30°C y 0°C), en serie, en el orden (1)-(2)-(3). Asimismo, se puede instalar una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido condensado desde el condensador de (3) al reactor.

5 Se puede emplear el producto bruto que contiene el compuesto (IV) obtenido a través de la reacción de fluoración para la siguiente etapa como tal o se puede purificar para obtener una alta pureza. El método de purificación puede consistir por ejemplo en un método de destilación del producto bruto como tal a la presión atmosférica o a presión reducida.

10 *Explicación a cerca del compuesto (Ve)*

En la presente invención, se convierte además el compuesto (IV) al compuesto (V). Dicha reacción de conversión es una reacción para disociar E^{F} en el compuesto (IV) en $\text{E}^{\text{F}1}$ y $\text{E}^{\text{F}2}$. El método y las condiciones de la reacción de conversión pueden cambiarse adecuadamente dependiendo de la estructura del compuesto (IV). En el caso en el que el compuesto (IV) es un compuesto (IVd), la reacción de conversión es una reacción para disociar $-\text{CF}_2\text{OCO}-$.

La reacción de conversión del compuesto (IVd) se lleva a cabo preferiblemente a través de una reacción de descomposición térmica o una reacción de descomposición que se lleva a cabo en presencia de un nucleófilo o un electrófilo. A través de dicha reacción, se formará un compuesto (Ve) y el compuesto (VI_f) en el que $\text{E}^{\text{F}1}$ y $\text{E}^{\text{F}2}$ son $-\text{COF}$.

La reacción de descomposición térmica puede llevarse a cabo por calentamiento del compuesto (IVd). El tipo de reacción de la reacción de descomposición térmica se selecciona preferiblemente a partir del punto de ebullición y la estabilidad del compuesto (IVd). Por ejemplo, cuando se ha de descomponer térmicamente el compuesto (IVd), que se evapora fácilmente, se puede emplear un método de descomposición térmica en fase gaseosa en el que se descompone de forma continua en una fase gaseosa, y se condensa y recupera el gas de salida que contiene el compuesto obtenido (Ve).

La temperatura de reacción del método de descomposición térmica en fase gaseosa es preferiblemente de 50 a 350°C , siendo particularmente preferible de 50 a 300°C , siendo especialmente preferible de 150 a 250°C . Por otra parte, puede estar presente en el sistema de reacción un gas inerte que no participe directamente con la reacción. Entre dichos gases inertes, se pueden mencionar nitrógeno o dióxido de carbono, por ejemplo. Es preferible añadir un gas inerte en una cantidad comprendida entre 0,01 y 50% en volumen en relación con el compuesto (IVd). Si la cantidad del gas inerte se grande, la recuperación del producto puede disminuir a veces. El método y las condiciones del método de descomposición en fase gaseosa pueden aplicarse a cualquier compuesto que entre dentro del alcance del compuesto (IVd).

Por otra parte, en el caso en el que el compuesto (IV) sea un compuesto que apenas se evapora, es preferible, emplear un método de descomposición térmica en fase líquida en el que se calienta en el estado líquido en el reactor. La presión de reacción en este caso no está limitada. En un caso normal, el producto que contienen el compuesto (Ve) es de un punto de ebullición más bajo y es preferible obtener el producto a través de un método de reacción de tipo destilación en el que se evapora el producto y se retira de manera continua. Si no, puede consistir en un método en el que, una vez completado el calentamiento, se retira el producto en su totalidad desde el reactor. La temperatura de reacción para este método de descomposición térmica en fase líquida es preferiblemente de 50 a 300°C , siendo particularmente preferible de 100 a 250°C .

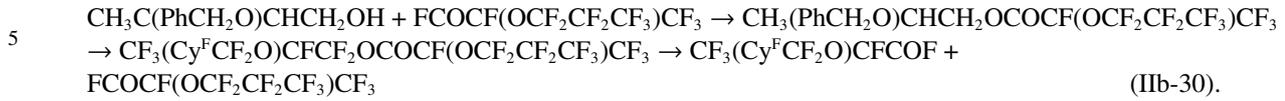
Cuando se lleva a cabo la descomposición térmica a través de un método de descomposición térmica en fase líquida, la descomposición se puede llevar a cabo en ausencia de un disolvente o en presencia de un disolvente (en adelante denominado disolvente 3). El disolvente 3 no está limitado en particular, siempre que no sea reactivo con el compuesto (IVd) y que sea compatible con el compuesto (IVd) y no sea reactivo con el compuesto (Ve) resultante. Por otra parte, como disolvente 3, es preferible seleccionar uno que se pueda separar fácilmente en el momento de la purificación del compuesto (Ve). Un ejemplo específico de disolvente 3 puede ser un disolvente inerte como trifluorotrialquil amina o perfluoronaftaleno o un clorofluorocarbono, siendo particularmente preferible un oligómero de clorotrifluoroetileno con un punto de ebullición alto (por ejemplo, la marca comercial: Flon Lube). Por otra parte, la cantidad de disolvente 3 es preferiblemente la comprendida entre 10 y 1000% en masa en relación con el compuesto (IVd).

Asimismo, en el caso de que el compuesto (IVd) se descomponga al hacerlo reaccionar con un nucleófilo o un electrofilo en una fase líquida, dicha reacción se puede llevar a cabo en ausencia de un disolvente o en presencia de un disolvente (en adelante denominado disolvente 4). El disolvente 4 es preferiblemente el mismo que el disolvente 3. El nucleófilo es preferiblemente un anión fluoruro (F^-), siendo particularmente preferible un anión fluoruro derivado de un fluoruro de metal alcalino. El fluoruro de metal alcalino es preferiblemente NaF, NaHF_2 , KF o CsF. Entre ellos, se prefiere particularmente NaF desde el punto de vista de la eficacia económica.

Cuando se emplea un nucleófilo como (F^-), se añade nucleofílicamente F^- al grupo carbonilo presente en el enlace éster del compuesto (IVd), en virtud de lo cual se separará $\text{R}^{\text{AF}}\text{CF}_2\text{O}^-$ y se formará un fluoruro ácido [compuesto (VI_f)]. De $\text{R}^{\text{AF}}\text{CF}_2\text{O}^-$ se separará además F^- para formar un fluoruro ácido [compuesto (Ve)]. El F^- separado reaccionará con otra molécula del compuesto (IVd) de la misma manera. Por consiguiente, el nucleófilo que se utilice en la etapa inicial de la reacción puede encontrarse en una cantidad catalítica o puede utilizarse en una cantidad en exceso. Concretamente, la cantidad de un nucleófilo como F^- es preferiblemente la comprendida entre 1 y 500% en moles,

ES 2 290 020 T3

En el caso en el que está presente un enlace insaturado en R^A en el compuesto (IIb) (por ejemplo, está presente un fenilo en R^A), se obtendrá un producto (IIb-3) a través de la siguiente reacción:

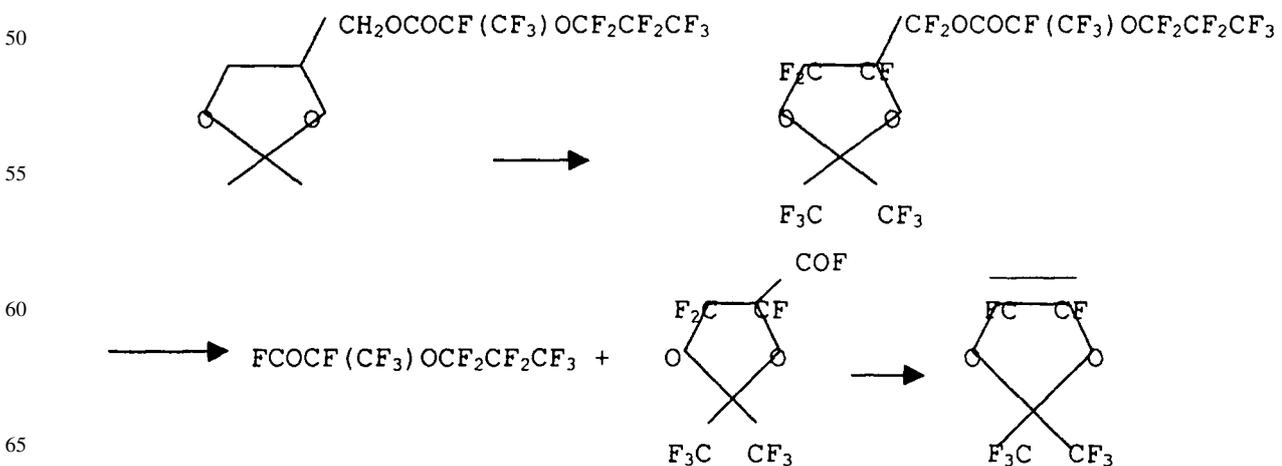
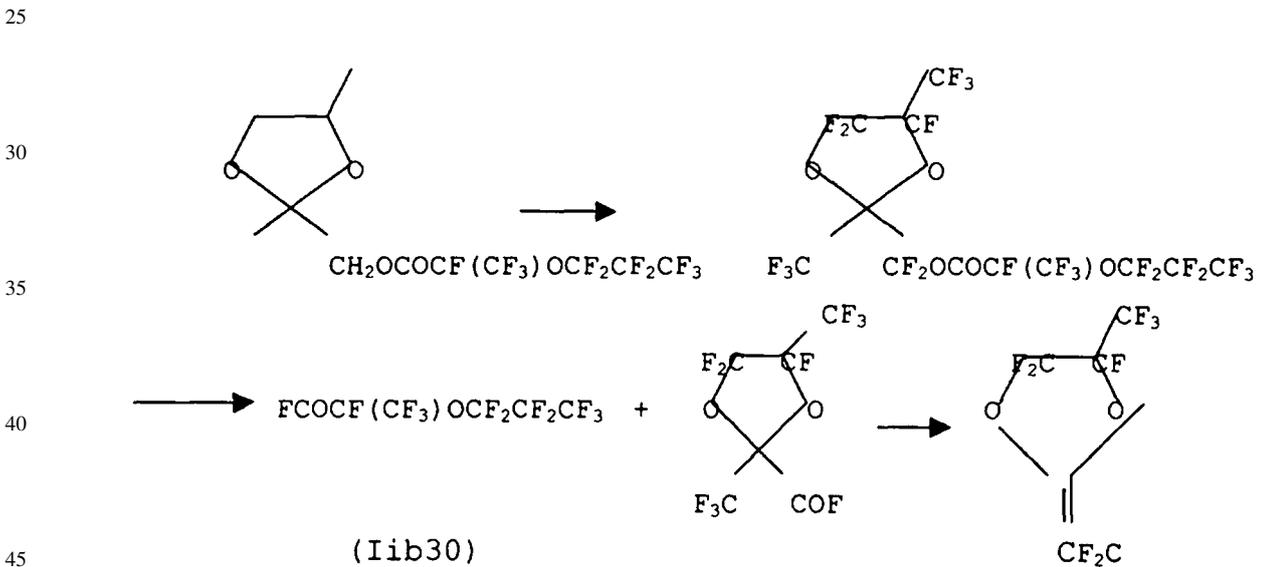


Asimismo, en el caso en el que R^A en el compuesto (IIb-1) sea CH₂ClCHCl-, dicho compuesto puede llevar al compuesto (IIb-21) útil como material perfluoro(éter butenil vinílico) [CF₂=CFCF₂CF₂OCF=CF₂], a través de la siguiente ruta de producción.



Asimismo, CF₃CF₂COOCF₂CF₂CF₃ puede llevar a CF₃CF₂COF (IIb-20) útil como material fluoruro de pentafluoropropionilo a través del método de la presente invención. Se puede añadir el compuesto (IIb-20) al sistema de reacción para la reacción de dimerización de óxido de hexafluoropropileno, en virtud de lo cual se puede producir el compuesto (IIb-30) de manera eficaz (JP-A-11.116529, etc.).

Asimismo, en el caso en el que el compuesto (IIb) sea un compuesto en el que R^A es una cadena principal dioxolano, produce un compuesto (IIb-30) y puede llevar a un material de resina fluorada conocido a través de la siguiente ruta de producción:



ES 2 290 020 T3

Explicación a cerca de los diversos procesos de producción

En la reacción de conversión del compuesto (IV), se formará el compuesto (VI) junto con el compuesto (V). El compuesto deseado en el proceso de producción de la presente invención puede ser el compuesto (V) solamente, el compuesto (VI) solamente o tanto el compuesto (V) como el compuesto (VI).

Asimismo, el proceso de la presente invención puede obtenerse a través de los siguientes procesos eficientes 1 a 3 seleccionado grupos en los compuestos. En la siguiente exposición, los grupos no definidos tienen los mismos significados que se han descrito antes.

10

Proceso 1

Un proceso en el que los grupos se seleccionan para que el compuesto (V) y el compuesto (VI) sean el mismo compuesto. A través de este proceso, se puede omitir la etapa de separación del producto.

15

Por ejemplo, se puede mencionar un caso en el que se seleccionan los grupos para que R^{AF} y R^{BF} en el compuesto (IVd) tengan la misma estructura, e igualmente un caso en el que se seleccionan los grupos para que R^{AF1} y R^{BF1} en el compuesto (IVd-1) tengan la misma estructura. En el proceso 3 se expondrán ejemplos específicos de dicho proceso 1.

20

Proceso 2

Un proceso en el que uno de los grupos en el compuesto (II) se selecciona para que el compuesto (VI) resultante tenga la misma estructura que el compuesto (II). De acuerdo con dicho proceso, el compuesto (VI) resultante (= compuesto (II)) puede utilizarse otra vez para la reacción con el compuesto (I), en virtud de lo cual se puede hacer que el proceso de la presente invención sea un proceso de producción continuo.

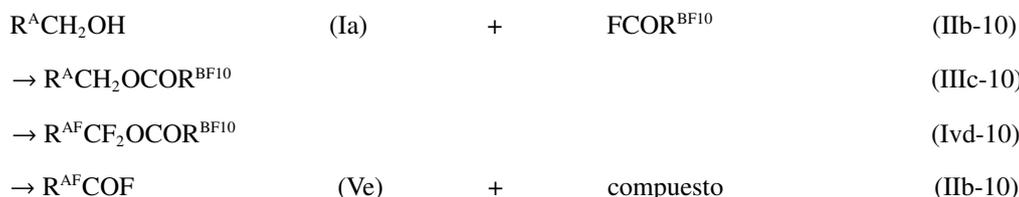
25

Un ejemplo específico del Proceso 2 puede ser por ejemplo aquel en el que se utiliza un grupo perhalógeno como R^{BF} en el compuesto (IIb). Por ejemplo, cuando se utiliza un compuesto (IIb-10) como compuesto (IIb), se puede hacer que el proceso de producción sea el siguiente.

30

Concretamente, es un proceso continuo para producir el compuesto (Ve) en el que se hacen reaccionar el compuesto (Ia) y el compuesto (IIb-10) para formar el compuesto (IIIc-10); se somete a fluoración el compuesto (IIIc-10) en una fase líquida para formar un compuesto (IVd-10); a continuación, se convierte el compuesto (IVd-10) (preferiblemente se somete a reacción de descomposición térmica) para obtener un compuesto (Ve) y se utiliza un compuesto (IIb-10) y una parte o todo el compuesto (IIb-10) de nuevo para la reacción con el compuesto (Ia):

35



40

45

De manera similar, existe un proceso continuo para producir un compuesto (Ve-1) que comprende una primera etapa de reacción de un compuesto (Ia-1) y un compuesto (IIb-1) para formar un compuesto (IIIc-1), a continuación la reacción del compuesto (IIIc-1) con gas flúor en un disolvente para formar un compuesto (IVd-1) y después la conversión (preferiblemente descomposición térmica) del compuesto (IVd-1) para obtener un compuesto (IIb-1) junto con el compuesto (Ve-1), una segunda etapa para llevar a cabo las mismas reacciones que las indicadas para la primera etapa empleando el compuesto (IIb-1) obtenido a través de la descomposición térmica de la primera etapa, para obtener un compuesto (IIb-1) junto con el compuesto (Ve-1), y una etapa más en la que se repite la segunda etapa utilizando el compuesto (IIb-1) obtenido a través de la descomposición térmica de la segunda etapa:

50

55

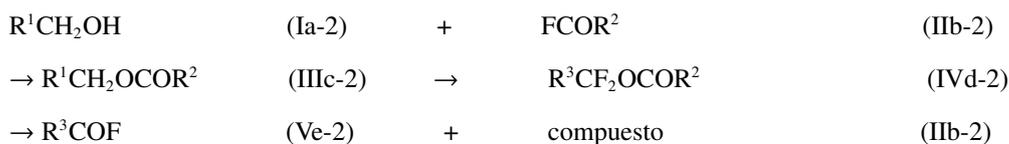


60

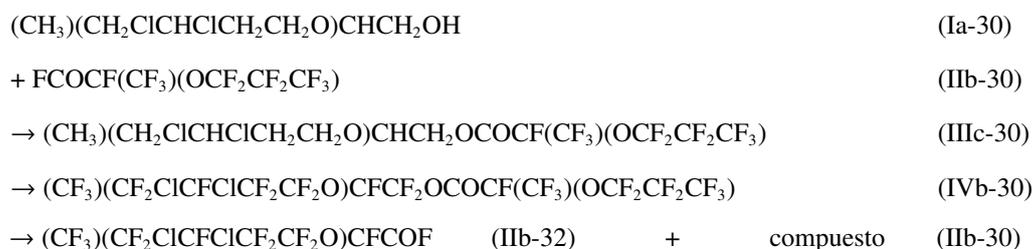
Específicamente, se trata de un proceso continuo en el que se hacen reaccionar un compuesto (Ia-2) y un compuesto (IIb-2) para formar un compuesto (IIIc-2); se somete a fluoración el compuesto (IIIc-2) en fase líquida para formar un compuesto (IVd-2); se convierte el compuesto (IVd-2) (preferiblemente sometido a reacción de descomposición térmica) para obtener un compuesto (IIb-2) junto con un compuesto (Ve-2); y después se utiliza de nuevo una parte o todo el compuesto (IIb-2) para la reacción con el compuesto (Ia-2):

65

ES 2 290 020 T3

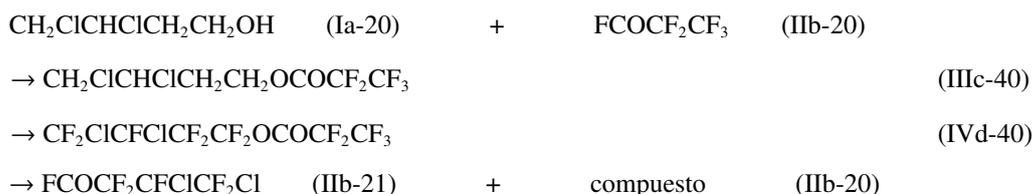


De manera similar, existe un proceso continuo en el que se vuelve a utilizar, en la siguiente ruta de producción en la que se emplea un compuesto (Ia-30) y un compuesto (IIb-30), el compuesto (IIb-30) formado para la reacción con el compuesto (Ia-30):



El compuesto (IIb-32) puede llevar a un material para obtener una resina de flúor $[\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2]$ a través de un método conocido.

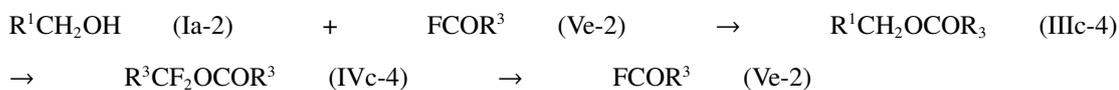
Asimismo, de este mismo modo, se puede conseguir un proceso continuo mediante la utilización del compuesto formado (IIb-20) de nuevo para la reacción con el compuesto (Ia-20) en la siguiente ruta de producción empleando el compuesto (Ia-20) y el compuesto (IIb-20):



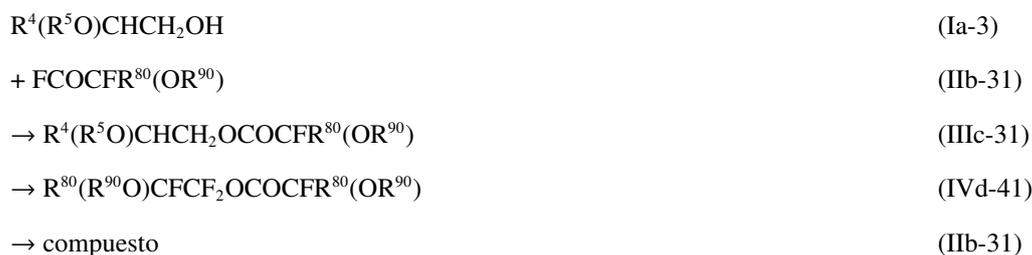
35 Proceso 3

Un proceso en el que los compuestos se selecciona para que el compuesto (V) resultante y el compuesto (VI) tengan la misma estructura y además, tengan la misma estructura que el compuesto (II). Dicho proceso es particularmente preferible ya que no es necesario separar el producto y se puede utilizar de nuevo una parte o todo el compuesto formado para la reacción con el compuesto (I).

Por ejemplo, existe un proceso para producir un compuesto (Ve-2) en el que se hacen reaccionar el compuesto (Ia-2) y el compuesto (Ve-2) para formar un compuesto (IIIc-4); se somete a fluoración el compuesto (IIIc-4) en fase líquida para formar un compuesto (IVd-4); y a continuación, se convierte el compuesto (IVd-4) (preferiblemente descompuesto térmicamente) para obtener el compuesto (Ve-2). Y, existe un proceso continuo para producir un compuesto (Ve-2) en el que se utiliza de nuevo parte o todo el compuesto (Ve-2) formado para la reacción con el compuesto (Ia-2):



De manera similar, existe un proceso continuo para producir un compuesto (IIb-31) en el que se hacen reaccionar un compuesto (Ia-3) y un compuesto (IIb-31) para formar un compuesto (IIIc-31); se hace reaccionar el compuesto (IIIc-31) con gas flúor en un disolvente para formar un compuesto ((IVd-41); y se convierte el compuesto (IVd-41) (preferiblemente descompuesto térmicamente). Y existe un método continuo para producir el compuesto (IIb-31) en el que se vuelve a utilizar parte o todo el compuesto formado (IIb-31) para la reacción con el compuesto (Ia-3):



ES 2 290 020 T3

en las que

R^{80} : Un grupo que corresponde a R^4 ; y cuando R^4 es un grupo que no contiene ningún átomo de hidrógeno, el mismo grupo que R^4 ; y cuando R^4 es un grupo que contiene átomos de hidrógeno, un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno de dicho grupo sustituidos por átomos de flúor.

R^{90} : un grupo que corresponde a R^5 ; y cuando R^5 es un grupo que no contiene ningún átomo de hidrógeno, el mismo grupo que R^5 ; y cuando R^5 es un grupo que contiene átomos de hidrógeno, un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno de dicho grupo sustituidos por átomos de flúor.

Específicamente, existe un proceso continuo para producir un compuesto (IIb-30) representado por la siguiente ruta de producción en la que se emplea un compuesto (Ia-31) y un compuesto (IIb-30):



En este proceso, el compuesto (IIIc-310) y el compuesto (IVd-410) son compuestos nuevos. A partir de los compuestos, se puede obtener el compuesto (IIb-30). El compuesto (IIb-30) puede llevar al compuesto perfluoro(éter propil vinílico) que es un material de resina fluorado, a través de un método conocido. Asimismo, existe un proceso continuo para producir un compuesto (IIb-20) representado por la siguiente ruta de producción cuando se emplean un compuesto (Ia-21) y un compuesto (IIb-20):



De manera similar, de manera específica existe un proceso continuo para producir un compuesto (IIb-21) representado por la siguiente ruta de producción en la que se emplea un compuesto (Ia-20) y un compuesto (IIb-21):



De acuerdo con el proceso de la presente invención, es posible producir diversos compuestos que contienen flúor empleando el compuesto (I) y el compuesto (II) que son materiales asequibles y económicos. En lo que se refiere al compuesto (I) y al compuesto (II), se distribuyen en el comercio y son económicos y asequibles diversos compuestos que son diferentes en la estructura de R^A o la estructura de R^B . Y, de acuerdo con el proceso de la presente invención, a partir de dichos compuestos como material de partida, se puede producir un compuesto con contenido en flúor como por ejemplo un compuesto de fluoruro ácido a través de un proceso corto con un buen rendimiento. Asimismo, al emplear el proceso de la presente invención, se puede sintetizar fácilmente un compuesto que contiene flúor de bajo peso molecular que solía ser difícil de obtener a través de los procesos convencionales, o un compuesto que contiene flúor que tiene una estructura compleja. Por otra parte, el proceso de la presente invención es un proceso excelente por su amplia capacidad de aplicación, pudiéndose aplicar a varios compuestos sin limitarse sólo a los compuestos que se han descrito anteriormente como ejemplos específicos. Por consiguiente, se puede producir libremente un compuesto que contiene flúor que tiene la cadena principal deseada. Asimismo, al seleccionar las estructuras de R^A y R^B , se puede conseguir que el proceso de la presente invención sea un proceso continuo.

Asimismo, de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un compuesto de fluoruro ácido nuevo o su producto intermedio que se puede utilizar como material de resina fluorada.

En la descripción anterior, se han descrito de manera específica las condiciones de reacción (como por ejemplo las cantidades de los compuestos en reacción correspondientes, las temperaturas, las presiones, etc.) del proceso de la presente invención en lo que se refiere al compuesto (Ia), el compuesto (IIb), el compuesto (IIIc), el compuesto (IVd) y

el compuesto (Ve). No obstante, las condiciones de reacción descritas se pueden aplicar también en los casos en los que se incluyen varios compuestos en dichos compuestos, y se emplean los compuestos (I) a (IV). De manera específica, por ejemplo, en el caso del compuesto (Ia), se pueden mencionar un compuesto (Ia-1), un compuesto (Ia-2) o un compuesto (Ia-3) por ejemplo; en el caso del compuesto (II-b), se pueden mencionar por ejemplo un compuesto (IIb-1), un compuesto (IIb-2) o un compuesto (IIb-3), por ejemplo; en el caso del compuesto (IIIc), se pueden mencionar por ejemplo un compuesto (IIIc-1), un compuesto (IIIc-2) o un compuesto (IIIc-3); en el caso de un compuesto (IVd), se pueden mencionar por ejemplo un compuesto (IVd-1), un compuesto (IVd-2) o un compuesto (IVd-3); en el caso del compuesto (Ve), se pueden mencionar por ejemplo un compuesto (Ve-1), un compuesto (Ve-2) o un compuesto (Ve-3).

Ejemplos

A continuación, se describirá la presente invención en detalle haciendo referencia a ejemplos, si bien la presente invención no queda limitada con ellos. Por otra parte, en la siguiente exposición, cromatografía de gases se indica CG y espectrometría de masa por cromatografía de gases se indica como CG-EM. Por otra parte, la pureza determinada a partir de la relación del área pico de la CG se indica como pureza CG, y el rendimiento se indica como rendimiento CG. El rendimiento determinado a partir de la relación del área pico del espectro de RMN se indicará como rendimiento RMN. Asimismo, tetrametilsilano se representará como TMS, y $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ se indicará R-113. Asimismo, los datos del espectro de RMN se indican como un intervalo de desplazamiento químico aparente. El valor patrón del material patrón CDCl_3 en la ^{13}C -RMN fue establecido en 76,9 ppm. En el análisis cuantitativo por ^{19}F -RMN, se empleó C_6F_6 como patrón interno.

Ejemplo 1

Producción de $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$

Se colocó $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CHCH}_2\text{OH}$ (16,5 g) en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se omtrpdicçoma burbujas con gas nitrógeno. Se añadió $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ (46,5 g) gota a gota, durante un período de 2 horas al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna entre 26 y 31°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 2 horas, y se añadieron 50 ml de una solución de hidrogen carbonato sódico saturada a una temperatura interna no superior a 15°C. Se añadieron 50 ml de agua y 135 ml de cloroformo, seguido de la separación de líquidos para obtener una capa de cloroformo como capa orgánica. Asimismo, se lavó la capa orgánica con 50 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y después se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto.

Se concentró el líquido en bruto con un evaporador, seguido de destilación a presión reducida para obtener una fracción (1) desde 23 a 52°C/4,0 kPa (20 g), una fracción (2) desde 52 a 61°C/ desde 3,6 a 4,0 kPa (19 g) y una fracción (3) desde 52 a 70°C/ desde 1,3 a 3,6 kPa (4 g). La pureza CG fue 68% con la fracción (1), 98% con la fracción (2) y 97% con la fracción (3). Se midió el espectro RMN de la fracción (2) para confirmar que el componente principal era una mezcla de diastereómeros de $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}-\text{H}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$. Espectro RMN de la fracción (2)

^1H -RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm) 0,90 (t, J = 7,5 Hz, 3H), 1,20 (d, J = 5,4 Hz, 3H), 1,50 -1,60 (m, 2H), 3,33-3,50 (m, 2H), 3,64 -3,74 (m, 1H), 4,23-4,29 (m, 1H), 4,34 -4,41 (m, 1H).

^{19}F -RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -80,9 (1F), -82,3 (3F), -83,1 (3F), -87,4 (1F), -130,7 (2F), -132,7 (1F)

Asimismo, se confirmó por CG que el principal componente contenido en la fracción (1) y la fracción (3) era $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$.

Ejemplo 2

Producción de $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ a través de una reacción de fluoración

Se mezclaron la fracción (2) y la fracción (3) obtenidas en el ejemplo 1, y se disolvieron 19,5 g de ello en R-113 (250 g) para obtener una solución de la fracción. Por otra parte, se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, NaF (26,1 g) y se añadió R-113 (324 g), seguido de agitación y enfriado a -10°C. Se sopló gas nitrógeno durante 1 hora y después se sopló gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno, se sopló durante 1 hora a una velocidad de flujo de 5,66 l/h. Al mismo tiempo que se soplab a la misma velocidad de flujo, se inyectó la solución de la fracción mencionada durante un período de 19,4 horas.

A continuación, mientras se soplab el gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno a la velocidad de flujo mencionada, se inyectó una solución de R-113 en benceno (0,01 g/ml) y se cerró la válvula de salida del autoclave y, cuando la presión llegó a 0,12 MPa, se cerró la válvula de entrada del autoclave, tras lo cual se continuó agitando durante 1 hora.

ES 2 290 020 T3

Asimismo, se repitió la operación cuatro veces durante un período en el que se elevó la temperatura desde -10°C hasta la temperatura ambiente y a continuación, cinco veces a temperatura ambiente. Durante este período, se inyectó benceno en una cantidad total de 0,291 g y se inyectó R-113 en una cantidad total de 45,0 g. A continuación, se sopló gas nitrógeno durante 2 horas, y se extrajo la mezcla de reacción por decantación. Se concentró el líquido
5 bruto obtenido con un evaporador, y se analizó cuantitativamente el producto por ^{19}F -RMN, en virtud de lo cual el rendimiento fue 69%. Se extrajo una parte del líquido bruto y se destiló a presión reducida para obtener $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$. El producto consistió en una mezcla de diastereómeros.

Punto de ebullición: 46 a $51^{\circ}\text{C}/5,2$ kPa.

Espectro de masas de alta resolución (método CI) 664,9496 (M+H. valor teórico: $\text{C}_{12}\text{HF}_{24}\text{O}_4 = 664, 9492$)

^{19}F -RMN (564,6 MHz, disolvente $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, patrón: CFCl_3) δ (ppm): $-80,6$ (1F), $-80,8$ y $-80,9$ (3F), $-81,6$
~ $-83,1$ (2F), $-82,6$ (6F), $-82,8$ (3F), $-86,7$ (1F), $-87,4$ (1F), $-87,5$ (1F), $-130,6$ (4F), $-132,2$ (1F), $-145,7$ y $-145,9$ (1F).

^{13}C -RMN (150,8 MHz, disolvente $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, patrón: CDCl_3) δ (ppm): $100,26$ y $100,28$, $102,8$, $106,8$, $107,0$,
116,0, 116,2, 116,5 y 116,6, 117,4, 117,5, 117,9, 117,9, 152,2 y 152,3.

Ejemplo 3

Producción de $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ a través de una reacción de fluoración

Se llevó a cabo la operación de la misma manera que en el ejemplo 2 a excepción de que se utilizó como disolvente perfluorotributilamina en lugar de R-113, para obtener $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$. El
25 rendimiento por RMN fue 70%.

Ejemplo 4

Producción de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Se colocó $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (268,6 g) en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se introducían burbujas de gas nitrógeno. Se introdujo $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$ (743 g) durante un período de 3,75 horas al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 20°C y 25°C . Una vez completada la alimentación, se continuó agitando durante 1,25
35 horas a temperatura ambiente y se añadieron 2 litros de solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico a una temperatura interna no superior a 20°C . Se llevó a cabo la separación de líquidos y se lavó la capa orgánica con 1 litro de agua para obtener un líquido en bruto (775 g). A continuación, se llevó a cabo la destilación a presión reducida para obtener una fracción (556 g).

Punto de ebullición: $50^{\circ}\text{C}/18,6$ kPa

Espectro RMN de la fracción

^1H -RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): $0,98$ (q, $J = 7,3$ Hz, 3H), $1,76$ (m, 2H), $4,34$ (t, $J = 6,7$ Hz, 2H).

^{19}F -RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): $-84,0$ (3F), $-122,6$ (2F).

Ejemplo 5

Producción de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

Se disolvieron 12 g de la fracción obtenida en el ejemplo 4 en R-113 (250 g) para obtener una solución de la fracción. Por otra parte, se añadieron a un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (312 g), seguido de agitación y enfriado a -10°C . Se sopló nitrógeno dentro durante 1 hora, y después se sopló gas flúor diluido hasta 20% con
55 gas nitrógeno, durante 1 hora a una velocidad de flujo de 5,66 l/hora y al mismo tiempo que se soplaba a la misma velocidad, se inyectó la solución de la fracción durante un período de 14,75 horas.

A continuación, mientras se soplaba gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno a la velocidad de flujo que se ha descrito, se inyectó una solución de R-113 en benceno (0,01 g/ml), tras lo cual se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,12 MPa, se cerró la válvula de entrada del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora.

A continuación, se repitió la operación tres veces durante un período en el que se elevó la temperatura desde -10°C hasta la temperatura ambiente y, a continuación, seis veces a temperatura ambiente. Durante este período, se inyectó benceno en una cantidad total de 0,323 g, y se inyectó R-113 en una cantidad total de 50 g. A continuación, se sopló gas nitrógeno durante 2 horas. Se analizó cuantitativamente el producto por ^{19}F -RMN, en virtud de lo cual el rendimiento fue 77%.

ES 2 290 020 T3

¹⁹F-RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): -82,5 (t, J = 7,0 Hz, 3F), -83,9 (s, 3F), -88,6 (q, J = 7,0 Hz, 2F), -122,8 (s, 2F), -130,9 (s, 2F).

Ejemplo 6

5

Producción de CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COF por descomposición térmica en fase líquida

Se introdujo CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COOCF₂CF(OCF₂CF₂CF₃)CF₃ (15 g) obtenido en el ejemplo 2, se introdujeron en un recipiente de 100 ml hecho de acero inoxidable y se dejó en reposo en un horno mantenido a 200°C. Dos horas después, se extrajo y se enfrió a temperatura ambiente, tras lo cual se recuperó una muestra líquida (14,5 g). Con la CG-EM, se confirmó que CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COF era el producto principal. El rendimiento por RMN fue 85%.

10

Ejemplo 7

15 *Producción de CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COF por descomposición térmica en fase gaseosa de CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COOCF₂CF(OCF₂CF₂CF₃)CF₃*

Se sumergió un reactor en forma de U vacío hecho de Inconel 600 (capacidad interna 200 ml) en un horno con baño de sal mantenido a 250°C. Se suministraron 1l/h de nitrógeno y CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COOCF₂CF(OCF₂CF₂CF₃)CF₃ obtenido en el ejemplo 2 a una velocidad de flujo de 15 g/h desde una entrada del reactor. Se mantuvo el tiempo de retención de 10 a 12 segundos. En el lado de la salida del reactor, se unieron trampillas de hielo seco/metanol y nitrógeno líquido para recuperar el gas bruto de reacción. Tras una reacción durante 2 horas, se recuperó la muestra líquida (23 g) desde las trampillas. La CG-EM confirmó que CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COF era el producto principal. El rendimiento por RMN fue 73%.

25

Ejemplo 8

Producción de CF₃CF₂COF por descomposición térmica en fase líquida

Se introdujeron CF₃CF₂COOCF₂CF₂CF₃ (20 g) obtenido en el ejemplo 5 y oligómero de clorotrifluoroetileno (120 g) en un autoclave de 200 ml hecho de níquel y equipado con un condensador de nitrógeno y calentado a 200°C. Se enfrió el condensador de reflujo haciendo circular agua de enfriado y cuando la presión llegó a al menos 0,1 MPa, se purgó el gas al mismo tiempo que se mantenía la presión para recuperar una muestra gaseosa (15 g). Según la CG-EM se confirmó que CF₃CF₂COF era el producto principal. El rendimiento por CG fue 90%.

35

Ejemplo 9

Producción de CF₃CF₂COOCH₂CH₂CHClCH₂Cl

Se colocó CH₂ClCHClCH₂CH₂OH (30 g) en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se introducían burbujas de gas nitrógeno. Se introdujo CF₃CF₂COF (310 g) durante un período de 3 horas, al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 25°C y 30°C. Una vez completada la alimentación, se añadieron 50 ml de solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico a una temperatura interna no superior a 15°C. Se añadieron 50 ml de cloroformo, seguido de la separación de líquidos para obtener una capa de cloroformo como capa orgánica. Posteriormente, se lavó la capa orgánica dos veces con 200 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y después se sometió a filtración para obtener un líquido bruto. Se concentró el líquido bruto con un evaporador y después se destiló a presión reducida para obtener una fracción desde 73 a 75°C/0,9 kPa (24 g). Se purificó esta fracción por cromatografía de columna sobre gel de sílice (el disolvente de revelado fue hexano: acetato de etilo = 20:1) para obtener un producto purificado (18,8 g). La pureza por CG fue 98%. A partir del espectro de RMN se confirmó que el compuesto identificado era el componente principal.

50

¹H-RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: TMS) δ (ppm): 2,11 (m, 1H), 2,52 (m, 1H), 3,69 (dd, J = 7,9, 11,4 Hz, 1H), 3,84 (dd, J = 4,7, 11,4 Hz, 1H), 4,15 (m, 1H), 4,60 (m, 2H).

55 ¹⁹F-RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): -83,8 (3F), -122,5 (2F).

Ejemplo 10

Producción de CF₃CF₂COOCF₂CF₂CFClCF₂Cl a través de una reacción de fluoración

60

Se añadió a un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (201 g), seguido de agitación y enfriado a -10°C. Se soplo gas nitrógeno durante 1 hora y después se soplo gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno durante 1 hora a una velocidad de flujo de 5,66 l/h. Al mismo tiempo que se soplabo gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía CF₃CF₂COOCH₂CH₂CHClCH₂Cl (6,58 g) obtenido en el ejemplo 9 disuelto en R-113 (134 g) durante un período de 6,9 horas.

65

A continuación, al mismo tiempo que se soplabo gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de R-113 en benceno (0,01 g/ml), tras lo cual se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,12

ES 2 290 020 T3

MPa, se cerró la válvula de entrada del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora. Posteriormente, se repitió la misma operación de inyección de benceno una vez al mismo tiempo que se elevaba la temperatura de -10°C a 40°C y a continuación, ocho veces a 40°C. La cantidad total de benceno inyectada fue 0,330 g, y la cantidad total de R-113 inyectada fue 33 ml. Posteriormente, se sopló gas nitrógeno durante 2 horas. Se analizó cuantitativamente el producto por ¹⁹F-RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 51%.

¹⁹F-RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCI₃) δ (ppm): -65,4 (2F), -84,2 (3F), -85,4 (2F), -119,1 (2F), -123,1 (2F), -132,5 (1F).

10 Ejemplo 11

Producción de una mezcla de CF₂ClCFCICF₂COOCH₂CH₂CHClCH₂Cl y CF₂ClCF₂CFCICOOCH₂CH₂CHClCH₂Cl

Se colocó CH₂ClCHClH₂CH₂OH (49,5 g) en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se introducían burbujas con gas nitrógeno. Se añadió una mezcla de CF₂ClCFCICF₂COF y CF₂ClCF₂CFCICOF (86,1 g) en (relación molar) 89:11, gota a gota, durante un período de 1 hora y 40 minutos al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 25°C y 30°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 2 horas y 45 minutos, y se añadió una solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico (100 ml) al mismo tiempo que se mantenía la temperatura ambiente para que no excediera 15°C. Se añadieron 150 ml de cloroformo seguido de separación de líquidos para obtener una capa de cloroformo. Posteriormente, se lavó la capa de cloroformo dos veces con 200 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y a continuación se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto. Se concentró el líquido bruto con un evaporador y después se destiló a presión reducida para obtener una fracción (1) desde 99 a 106°C/0,48 kPa (55,4 g), una fracción (2) desde 100 a 109°C/0,47 kPa (7,9 g). La pureza por CG de la mezcla anterior fue 85% con la fracción (1) y 84% con la fracción (2).

Se purificó la fracción (1) (9,4 g) por cromatografía de columna sobre gel de sílice (el disolvente de revelado fue hexano: acetato de etilo = 20:1) para obtener un producto purificado (7,5 g). La pureza por CG del producto purificado fue 98%. A partir del espectro de RMN del producto purificado, se confirmó que la mezcla de CF₂ClCFCICF₂COOCH₂CH₂CHClCH₂Cl y CF₂ClCF₂CFCICOOCH₂CH₂CHClCH₂Cl era el componente principal y su relación era 87:13 (relación molar).

CF₂ClCFCICF₂COOCH₂CH₂CHClCH₂Cl:

¹H-RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: TMS) δ (ppm): 2,09 (m, 1H), 2,52 (m, 1H), 3,69 (dd, J = 7,6, 11,4 Hz, 1H), 3,84 (dd, J = 4,7, 11,4 Hz, 1H), 4,17 (m, 1H), 4,58 (m, 2H).

¹⁹F-RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCI₃) δ (ppm): -63,6 (1F), -64,8 (1H), -110,9 (1H), -114,0 (1F), -131 (1F).

CF₂ClCF₂CFCICOOCH₂CH₂CHClCH₂Cl:

¹H-RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl₃, patrón:TMS) δ (ppm): 2,09 (m, 1H), 2,52 (m, 1H), 3,69 (dd, J = 7,6, 11,4 Hz, 1H), 3,84 (dd, J = 4,7, 11,4Hz, 1H), 4,17 (m, 1H), 4,58 (m, 2H).

¹⁹F-RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCI₃) δ (ppm): -66,9 (1F), -67,0 (1F), -113,4 (1F), -117,6 (1F), -129,0 (1F).

Ejemplo 12

Producción de una mezcla de CF₂ClCFCICF₂COOCF₂CF₂CFCICF₂Cl y CF₂ClCF₂CFCICOOOCF₂CF₂CFCICF₂Cl a través de una reacción de fluoración

Se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (200 g) y se agitó y se sopló gas nitrógeno a temperatura ambiente durante 1 hora. A continuación, se sopló gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno durante 1 hora a temperatura ambiente a una velocidad de flujo de 5,66 l/h.

A continuación, mientras se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una mezcla (12 g) de mezcla de CF₂ClCFCICF₂COOCH₂CH₂CHClCH₂Cl y CF₂ClCF₂CFCICOOCH₂CH₂CHClCH₂Cl obtenida en el ejemplo 1 en una relación molar 87:13 disuelta en R-113 (243 g) durante un período de 11,5 horas.

A continuación, al mismo tiempo que se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución en benceno de R-113 (0,01 g/ml), tras lo cual se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando al presión llegó a 0,12 MPa, se cerró la válvula de entrada del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora. Posteriormente, se repitió la misma operación de la inyección de benceno una vez al mismo tiempo que se elevaba la temperatura desde la temperatura ambiente a 40°C y después ocho veces a 40°C. La cantidad de benceno total inyectada fue 0,342 g, y la cantidad total de R-113 inyectada fue 33 ml. Posteriormente, se sopló gas nitrógeno durante 2 horas. El rendimiento de la mezcla identificada obtenida a partir del espectro de ¹⁹F-RMN (patrón interno: C₆F₆) del producto fue 80%.

ES 2 290 020 T3

$\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$:

^{19}F -RMN (564,6 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -64,4~-65,9 (2F), -65,4 (2F), -85,5~-86,3 (2F), -111,1~-115,1 (2F), -118,7~-120,1 (2F), -132,0 (1F), -132,5 (1F).

^{13}C -RMN (150,8 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CDCl_3) δ (ppm): 104,4, 104,5, 109,4, 110,8, 116,6, 124,3, 124,6, 152,0.

$\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{CFCICOOOCF}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$

^{19}F -RMN (564,6 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -64,4~-66,0 (2F), -68,0 (2F), -85,5~-86,3 (2F), -113,7~-115,3 (2F), -118,7~-120,1 (2F), -130,0 (1F), -132,5 (1F).

^{13}C -RMN (150,8 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CDCl_3) δ (ppm): 99,0, 104,4, 110,8, 116,6, 122,8, 124,6, 153,2.

Ejemplo 13

Producción de $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{Cy}$

Se introdujeron en un matraz de tres bocas de 200 ml, ácido 2-cloropropiónico (28,5 g), ciclohexano metanol (30,0 g), ácido sulfúrico (5 ml) y tolueno (75 ml) y se agitó. Se calentó la mezcla hasta que la temperatura interna llegó a 117°C y después se dejó enfriar.

Se añadió la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de carbonato sódico (170 ml), tras lo cual se separó el líquido en dos capas. Desde la capa acuosa, se extrajo un sustrato orgánico con tolueno (100 ml) y se puso junto con la capa orgánica, seguido de secado sobre carbonato sódico. Tras la filtración, se eliminó por destilación el tolueno para obtener un producto bruto (52,4 g). Se destiló este producto a presión reducida para obtener $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{Cy}$ (45,9 g) como una fracción que tenía una pureza por CG de al menos 94%.

Punto de ebullición: 140 a 142°C/4,5 a 4,7 kPa

^1H -RMN (300,40 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 0,90 ~ 1,30 (m, 2H), 1,07 -1,32 (m, 3H), 1,60 ~ 1,72 (m, 6H), 1,68 (d, J = 6,9 Hz, 3H), 3,97 (dd, J = 2,7, 6,3 Hz, 2H), 4,3 8 (q, J = 6,9 Hz, 1H).

Ejemplo 14

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{ClCOOCH}_2\text{Cy}$

Se introdujo en un matraz de cuatro bocas de 300 ml, N,N-dimetilformamida (70 ml) e hidruro sódico (60%, 9,77 g) y se agitó, se añadió OHCH_2Cy (25,1 g) gota a gota con enfriado con hielo. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 1 hora. A continuación, se añadió gota a gota el $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{Cy}$ (45,0 g) obtenido en el ejemplo 13 durante un período de 100 minutos al mismo tiempo que se enfriaba adecuadamente para que la temperatura interna se mantuviera a un nivel no superior a 40°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando durante 3 horas a una temperatura del baño de 88°C. Una vez enfriado, se añadieron gota a gota 2 moles/l de ácido clorhídrico (50 ml), durante un período de 8 minutos con enfriado con hielo y a continuación, se añadió la mezcla a 2 ml/l de ácido clorhídrico (150 ml). Se extrajo con una mezcla de (400 ml) de hexano: acetato de etilo = 2:1, y se lavó la capa orgánica dos veces con agua (100 ml). Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio y se eliminó por destilación el disolvente para obtener un residuo (64,0 g). Se destiló este residuo a presión reducida para obtener $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{COOCH}_2\text{Cy}$ (44,4 g) que tenía una pureza por CG de 96,8%.

Punto de ebullición: 120 a 138°C/0,70 a 0,80 kPa.

^1H -RMN (300,40 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 0,77~1,03 (m, 4H), 1,03~1,31 (m, 6H), 1,36 (d, J = 4,8 Hz, 3H), 1,477-1,82 (m, 12H), 3,11 (dd, J = 6,6, 9,0 Hz, 1H), 3,33 (dd, J = 6,6, 9,0 Hz, 1H), 3,82 ~3,99 (m, 3H).

Ejemplo 15

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OH}$

Se introdujeron en una corriente de nitrógeno, en un matraz de cuatro bocas de 500 ml, tolueno (150 ml) e hidruro de bis(2-metoxietoxi)aluminio sódico (solución de tolueno al 65%, 175,1), y se agitó y se añadió el $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{COOCH}_2\text{Cy}$ (30,0 g) obtenido en el ejemplo 14 gota a gota durante un período de 70 minutos a una temperatura interna no superior a 45°C. Se continuó agitando durante 1,5 horas a una temperatura interna de 85°C, seguido de enfriado en un baño con hielo a una temperatura interna de 2,2°C, tras lo cual se añadieron gota a gota 26 ml de 2 moles/l de ácido clorhídrico.

ES 2 290 020 T3

Se añadió la mezcla de reacción a 1500 ml de 2 moles/l ácido clorhídrico y se extrajo con éter t-butil metílico (700 ml). A partir de la capa acuosa sometida a separación de líquidos, se extrajo una sustancia orgánica con éter t-butil metílico (200 ml) y se colocó junto con la capa orgánica, seguido de lavado con agua (150 ml). Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio y se sometió a filtración y se eliminó por destilación el disolvente para obtener un producto bruto (29,3 g). Se destiló este producto bruto a presión reducida para obtener $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OH}$ (14,6 g) que tenía una pureza por CG de 98,9 g.

Punto de ebullición: 112 a 128°C/3,2 a 3,3 kPa

^1H -RMN (300,40 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 0,85 ~ 1,03 (m, 2H), 1,10 (d, J = 6,0 Hz, 3H), 1,12 ~ 1,34 (m, 3H), 1,48 ~ 1,82 (m, 6H), 2,08 (dd, J = 3,9, 8,1 Hz), 1H), 3,17 (dd, J = 6,8, 9,0 Hz), 1H), 3,33 ~ 3,62 (m, 4H).

Ejemplo 16

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

Se colocó $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OH}$ (13,8) que tenía una pureza por CG de 98% obtenido en el ejemplo 15, en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se introducían burbujas de gas nitrógeno. Se añadió $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (32 g) gota a gota durante un período de 30 minutos al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 25°C y 30°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó la agitación a temperatura ambiente durante 3 horas, y se añadieron 50 ml de solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico a una temperatura interna no superior a 15°C.

Se sometió el líquido bruto obtenido a separación de líquidos y se lavó la capa inferior dos veces con 50 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y después se sometió a filtración para obtener un líquido bruto. Se purificó el líquido bruto por cromatografía de columna sobre gel de sílice (disolvente de revelado: dicloropentafluoropropano (marca comercial: AK-225)), para obtener $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (15,4 g). La pureza por CG fue 99%.

^1H -RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 0,82 ~ -0,95 (m, 2H), 1,07 ~ 1,28 (m, 3H), 1,17, 1,17 (d, J = 6,4 Hz, d, J = 6,4 Hz, 3H), 1,44 ~ 1,55 (m, 1H), 1,61 ~ 1,75 (m, 5H), 3,20, 3,28 (dd, J = 6,8, 8,8 Hz, ddd, J = 3,2, 6,4, 8,8 Hz, 2H), 3,60 ~ 3,68 (m, 1H), 4,21 ~ 4,26, 4,32 ~ 4,40 (m, 2H).

^{19}F -RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -80,4 (1F), -81,8 (3F), -82,5 (3F), -86,8 (1F), -130,2 (2F), -132,1 (1F).

Ejemplo 17

Producción de $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

Se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (312 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C en serie. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido del condensador desde el condensador mantenido a -10°C hasta el autoclave. Se sopló gas nitrógeno durante 1 hora y después gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno, durante 1 hora a una velocidad de flujo de 8,63 l/h. A continuación, mientras se soplabo el gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía $\text{CyCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (4,98 g) obtenido en el ejemplo 16 disuelto en solución de R-113 (100 g) durante un período de 7,8 horas.

A continuación, al mismo tiempo que se soplabo el gas flúor a la misma velocidad de flujo, se elevó la presión interna del autoclave a 0,15 MPa, y se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml, en una cantidad de 6 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura desde 25°C a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y se continuó agitando durante 0,3 horas.

A continuación, al mismo tiempo que se mantenía la presión interna del reactor a 0,15 MPa y la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 3 ml de la solución de benceno que se ha mencionado, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y se continuó agitando durante 0,3 horas. Posteriormente, se repitió tres veces la misma operación. La cantidad total del benceno inyectada fue 0,184 g, la cantidad total de R-113 inyectada fue 18 ml. Posteriormente, al mismo tiempo que se mantenía el soplado de gas flúor a la misma velocidad de flujo, se continuó agitando durante 0,8 horas.

A continuación, se ajustó la presión interna del reactor para que fuera la presión atmosférica, y se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas. Se analizó cuantitativamente el producto deseado por ^{19}F -RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 75%.

^{19}F -RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -68,1 ~ -70,4 (2F), -80,4 ~ -81,1 (4F), -82,4 (3F), -82,7 (3F), -87,0 (1F), -87,4 (2F), -119,5 ~ -143,5 (10 F), -130,6 (2F), -132,7 (1F), -146,0 y 146,3 (1F), -187,90 (1F).

ES 2 290 020 T3

Ejemplo 18

Producción de $Cy^F CF_2 OCF(CF_3) COF$

5 Se introdujo $Cy^F CF_2 OCF(CF_3) CF_2 OCOF(CF_3) OCF_2 CF_2 CF_3$ (0,9 g) obtenido en el ejemplo 17, en un matraz junto con un polvo de NaF (0,01 g) y se calentó a 120°C durante 5,5 horas y a 140°C durante 5 horas en un baño de aceite con agitación vigorosa. En la porción superior del matraz, se instaló un condensador de reflujo ajustado a una temperatura de 20°C. Después del enfriado, se recuperó la muestra líquida (0,9 g). Se confirmó por la CG-EM que $CF_3 CF(O CF_2 CF_2 CF_3) COF$ y el compuesto antes identificado eran los productos principales. El rendimiento de RNM fue 66,0%.

^{19}F -RMN (376,0 MHz, disolvente $CDCl_3$, patrón: $CFCl_3$) δ (ppm): 25,8 (1F), -67,4 (1F), -75,6 (1F), -82,4 (3F), -119,5 ~ 143,5 (10F), -132,4 (1F), -187,9 (1F).

Ejemplo 19

Producción de $CH_3 CHClCOO(CH_2)_9 CH_3$

20 Se introdujeron en un matraz de cuatro bocas de 500 ml, trietilamina (68,4 g) y 1-decanol (51,0 g) y se agitó, al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a un nivel no superior a 12°C, se añadió cloruro de 2-cloropropionilo (42,9 g), gota a gota, durante un período de 75 minutos con enfriado con hielo. Se diluyó la mezcla con diclorometano (50 ml) y se agitó durante 30 minutos. Se añadió la mezcla de reacción a agua (400 ml) para la separación líquida en dos capas. Se extrajo una sustancia sustrato orgánica de la capa acuosa con diclorometano (100 ml) y se colocó junto con la capa orgánica. Se llevó a cabo la anterior operación en una tanda más a una escala de 1-decanol (8,4 g) y se colocaron juntas las capas orgánicas de los dos lotes y se lavaron con agua (400 ml, 300 ml) y se añadió diclorometano (100 ml), seguido de separación de líquidos.

25 Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio y se filtró y después se eliminó por destilación el disolvente para obtener un residuo (86,6 g). Se eliminó por destilación este residuo a presión reducida para obtener $CH_3 CHClCOO(CH_2)_9 CH_3$ (64,8 g) que tenía una pureza por CG de 89,9%.

Punto de ebullición: 135 a 139°C(0,63 a 0,67 kPa)

30 1H -RMN (300,40 MHz, disolvente $CDCl_3$, patrón: TMS) δ (ppm): 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 3H), 1,3~1,5 (m, 14H), 1,6~1,7 (m, 2H), 1,77 (d, J = 6,9 Hz, 3H), 4,1~4,2 (m, 2H), 4,39 (q, J = 6,9 Hz, 1H).

Ejemplo 20

Producción de $CH_3 CH(O(CH_2)_9 CH_3) COO(CH_2)_9 CH_3$

40 Se introdujeron en un matraz de tipo ovalado de 500 ml, 1-decanol (180 ml) y una solución de metanol de metilato sódico (28%), se agitó y se calentó a presión reducida para eliminar por destilación metanol. Por CG, se confirmó que no quedaba nada de metanol en la solución de reacción. Se introdujeron en un matraz de 4 bocas de 1 litro, N,N-dimetilformamida (150 ml) y el $CH_3 CHClCOO(CH_2)_9 CH_3$ (27,1 g) obtenido en el ejemplo 19 y se agitó, se añadió gota a gota una solución de decilato sódico obtenida en la operación anterior, gota a gota, a una temperatura interna no superior a 25°C. Se calentó la mezcla a una temperatura interna de 70°C y se agitó durante 30 minutos.

45 Se llevó a cabo en dos tandas y se lavaron los líquidos brutos de reacción colocados juntos tres veces con agua (200 ml). Se extrajo una sustancia orgánica desde la capa acuosa con un líquido mixto (450 ml) de hexano: acetato de etilo = 2:1 y se colocó junto con la capa orgánica y se eliminó por destilación el disolvente y 1-decanol de la capa orgánica para obtener $CH_3 CH(O(CH_2)_9 CH_3) COO(CH_2)_9 CH_3$ (70,8 g) que tenía una pureza por CG de 90,0%.

1H -RMN (300,40 MHz, disolvente $CDCl_3$, patrón: TMS) δ (ppm): 0,88 (t, J = 7,2 Hz, 6H), 1,2 ~ 1,5 (m, 28H), 1,44 (d, J = 7,5 Hz, 3H), 1,5~1,7 (m, 4H), 3,3 ~ 3,4 (m, 1H), 3,5~3,6 (m, 1H), 3,93 (q, J = 6,9 Hz, 1H), 4,0~ 4,2 (m, 2H).

Ejemplo 21

Producción de $CH_3 CH(O(CH_2)_9 CH_3) CH_2 OH$

60 En una corriente de nitrógeno, se introdujeron en un matraz de cuatro bocas de 1 litro, tolueno (300 ml) e hidruro de bis(2-metoxietoxi)aluminio sódico (solución de tolueno al 65%, 214 g) y se agitó, y se añadió el $CH_3 CH(O(CH_2)_9 CH_3) COO(CH_2)_9 CH_3$ (30,0 g) obtenido en el ejemplo 20, gota a gota, durante un período de 45 minutos a una temperatura interna no superior a 20°C. Se agitó la mezcla durante 1,5 horas a una temperatura interna de 90°C y después se enfrió en un baño con hielo, tras lo cual se añadieron 20 ml de ácido clorhídrico 2 ml/l gota a gota.

65 Se añadió la mezcla de reacción a 1000 ml de 2 moles/l de ácido clorhídrico y se extrajo con éter t-butil metílico (800 ml). Desde la capa acuosa sometida a separación de líquidos, se extrajo la sustancia orgánica con éter t-butilmetílico (400 ml) y se colocó junto con la capa orgánica.

ES 2 290 020 T3

Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio y se sometió a filtración, y a continuación, se eliminó por destilación el disolvente para obtener un producto bruto (63,4 g). A presión reducida y calentamiento, se eliminaron por destilación el disolvente y 1-decanol para obtener $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (16,0 g) que tenía una pureza de CG de 97%.

5

^1H -RMN (300,40 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 3H), 1,09 (d, J = 6,3 Hz, 3H), 1,2 ~ 1,4 (m, 14H), 1,5 ~ 1,7 (m, 2H), 2,1 (ancho s, 1H), 3,3 ~ 3,6 (m, 5H).

Ejemplo 22

10

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

Se colocaron $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (15,5 g) que tenía una pureza por CG de 97% obtenido en el ejemplo 21 y trietil amina (15,2 g) en un matraz y se agitó en un baño con hielo. Se añadió $\text{FCOCF}(\text{CH}_3)\text{OF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (32 g) gota a gota durante un período de 30 minutos al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a un nivel no superior a 10°C. Una vez completada la adición gota a gota, se ajustó la mezcla a la temperatura ambiente, se agitó durante 2 horas y después se añadió a 100 ml de agua con hielo.

Se sometió el líquido bruto obtenido a separación de líquidos y se lavó la capa inferior dos veces con 100 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y después se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto. Se purificó el líquido bruto por cromatografía de columna sobre gel de sílice (disolvente de revelado: AK-225) para obtener $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (23,2 g). La pureza por CG fue 96%.

^1H -RMN (300,4 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 0,87 (t, J = 6,6 Hz, 3H), 1,18, 1,19 (d, J = 6,3 Hz, d, J = 6,3 Hz, 3H), 1,21 ~ 1,32 (m, 14H), 1,47 ~ 1,54 (m, 2H), 3,36 ~ 3,52 (m, 2H), 3,62 ~ 3,72 (m, 1H), 4,22 ~ 4,28, 4,33 ~ 4,40 (m, 2H).

^{19}F -RMN (282,7 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): 80,0 (1F), -81,3 (3F), -82,1 (3F), -86,4 (1F), -129,5 (2F), -131,5 (1F).

30

Ejemplo 23

Producción de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

Se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (312 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C en serie. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C hasta el autoclave. Se sopló gas nitrógeno durante 1 hora y después se sopló gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno, durante 1 hora a una velocidad de flujo de 10,33 litro/hora.

A continuación, mientras se soplab a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (4,81 g) obtenido en el ejemplo 22, disuelto en R-113 (100 g) durante un período de 8,0 horas. A continuación, al mismo tiempo que se soplab a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml en una cantidad de 6 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura de 25°C a 40°C y al mismo tiempo que se elevaba la presión interna del autoclave a 0,15 MPa, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave, y se continuó agitando durante 0,3 horas. A continuación, mientras se mantenía la presión interna del reactor a 0,15 MPa y la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 3 ml de la solución de benceno mencionada, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave, y se continuó agitando durante 0,3 horas. A continuación, se repitió la misma operación tres veces. La cantidad total de benceno inyectada fue 0,183 g, la cantidad total de R-113 inyectada fue 18 ml.

Posteriormente, al mismo tiempo que se soplab a la misma velocidad de flujo, se continuó la agitación durante 0,8 horas. A continuación, se ajustó la presión interna del reactor a la presión atmosférica y se sopló gas nitrógeno en ella durante 15 horas. Se realizó el análisis cuantitativo del producto deseado por ^{19}F -RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 69%.

^{19}F -RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -80,2 ~ -81,6 (4F), -81,8 (2F), -82,3 (6F), -82,6 (3F), -86,5 ~ -88,6 (3F), -122,5 (8F), -122,8 (2F), -123,0 (2F), -125,8 (2F), -126(2F), -130,5 (2F), -132,4 (1F), -145,7 y -146,0 (1F).

Ejemplo 24

Producción de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$

Se introdujo el $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (2,0 g) obtenido en el ejemplo 23 en un matraz junto con un polvo de NaF (0,05 g) y se calentó a 150°C durante 24 horas en un baño de aceite con agitación vigorosa.

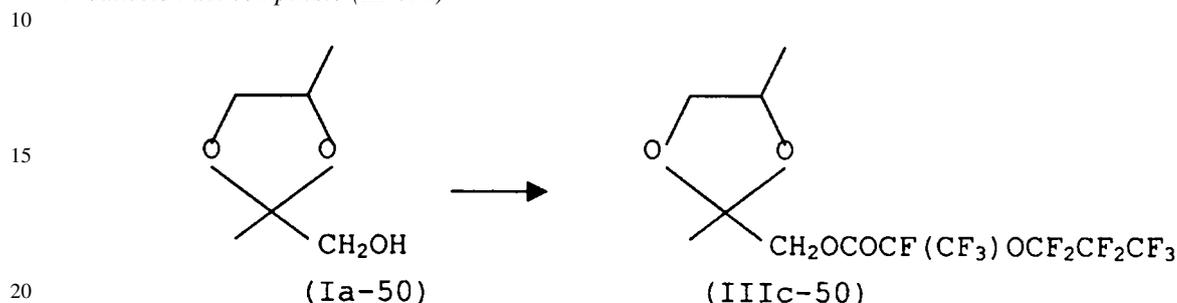
ES 2 290 020 T3

En la parte superior del matraz, se instaló un condensador de reflujo ajustado a una temperatura de 20°C. Después del enfriado, se recuperó la muestra líquida (1,9 g). Con la CG-EM se confirmó que $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2)\text{CF}_2\text{CF}_3\text{COF}$ y el compuesto identificado eran los productos principales. El rendimiento fue 63,8%.

5 Espectro de masa (método CI): 863 (M+H)

Ejemplo 25

Producción del compuesto (IIIc-50)



25 Se colocaron en un matraz un compuesto (Ia-50) (22,7 g) y trietilamina (36,5 g) y se agitó en un baño con hielo. Se añadieron $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (60 g), gota a gota durante un período de 1 hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a un nivel no superior a 10°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 2 horas, y se añadió la mezcla a 100 ml de agua con hielo.

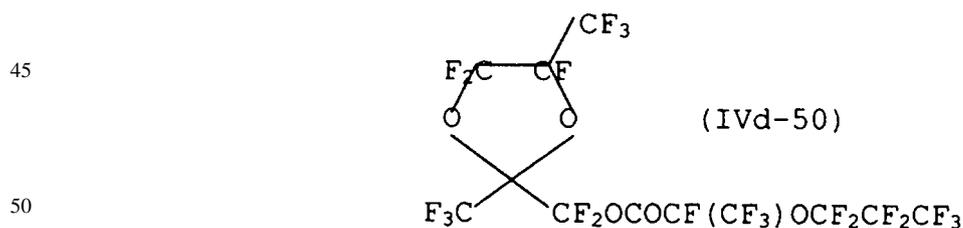
30 Se sometió a separación de líquidos el líquido bruto obtenido y se lavó la capa inferior dos veces con 100 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y después se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto. Se destiló el líquido en bruto a presión reducida para obtener un compuesto (IIIc-50) (23,4 g) como una fracción desde 87,5 a 88,5°C/1,4 kPa. La pureza según CG fue 99%.

35 $^1\text{H-RMN}$ (300,4 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 1,24, 1,25 (d, $J = 6,0$ Hz, dd, $J = 1,2, 6,0$ Hz, 3H), 1:36, 1: 41 (s, 3H), 3,39~3,49 (m, 1H), 4,03~4,42 (m, 4H).

$^{19}\text{F-RMN}$ (282,7 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -80,0 (1F), -81,4 (3F), -82,0~-82,1 (3F), -85,8~-86,6 (1F, -129,5 (2F), -131,4~-131,7 (1F).

Ejemplo 26

Producción de (IVd-50)



55 Se introdujeron en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (313 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron en serie un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena de pelets de NaF, y un condensador mantenido a -10°C. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C hasta el autoclave.

60 Se sopló gas nitrógeno dentro durante 1,3 horas, y después se sopló gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno, durante 1 hora a una velocidad de flujo de 7,87 l/h. A continuación, mientras se soplabla el gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía el compuesto (IIIc-50) (4,96 g) obtenido en el ejemplo 25 disuelto en R-113 (100 g) a lo largo de un período de 5,3 horas.

65 A continuación, mientras se soplabla el gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml en una cantidad de 9 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura de 25°C a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor y se continuó la agitación durante 0,6 horas.

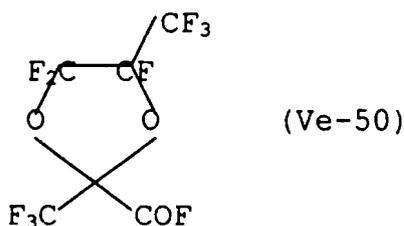
ES 2 290 020 T3

A continuación, se ajustó la presión a la presión atmosférica y mientras se mantenía la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 6 ml de la solución de benceno antes mencionada, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y además, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor y se continuó agitando durante 0,6 horas. Posteriormente, se repitió la misma operación tres veces. La cantidad total de benceno inyectada fue 0,347 g y la cantidad total de R-113 inyectada fue 33 ml. Posteriormente, se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas. Se analizó cuantitativamente el producto deseado por ¹⁹F-RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 87%.

¹⁹F-RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): -78,3 (1F), -80,0~-80,9 (4F), -81,4 (4F), -81,5~-82,5 (1F), -82,4 (3F), -82,6 (3F), -86,5~-88,1 (3F), -123,7 (1F), -130,6 (2F), -132,7 (1F).

Ejemplo 27

Producción del compuesto (Ve-50)

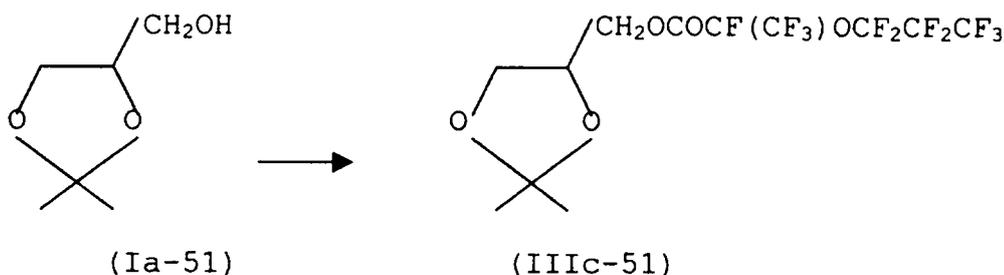


Se introdujo el compuesto (IVd-50) (2,1 g) obtenido en el ejemplo 26 en un matraz junto con NaF en polvo (0,02 g) y se calentó durante 10 horas a 120°C en un baño de aceite con agitación vigorosa. En la porción superior del matraz, se instaló un condensador a reflujo ajustado a una temperatura de 20°C. Después del enfriado, se recuperó una muestra líquida (2,0 g). Según la CG-EM, se confirmó que CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COF y el compuesto identificado en los productos principales. El rendimiento por RMN fue 71,2%.

¹⁹F-RMN (282,7 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): 24,3 y 23,7 (1F), -77,8~-79,0 (1F), -80,0 y -80,2 (3F), -81,3 (3F), -83,3 y -83,8 (1F), -123,9 y -124,9 (1F).

Ejemplo 28

Producción del compuesto (IIIc-51)



Se colocó un compuesto (Ia-51) (15 g) en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se formaban burbujas de gas nitrógeno. Se añadió FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (40 g) gota a gota durante un período de 30 minutos al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 25 y 30°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 3 horas, y se añadieron 50 ml de una solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico a una temperatura interna no superior a 15°C.

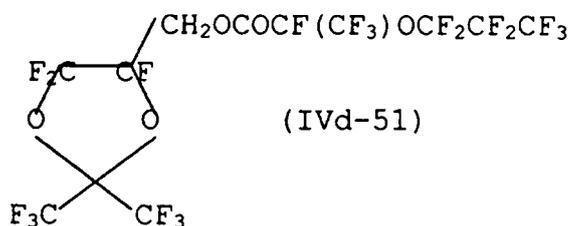
Se sometió el aceite bruto obtenido a separación de líquidos y se lavó la capa inferior dos veces con 50 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y después se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto. Se destiló el líquido en bruto a presión reducida para obtener un compuesto (IIIc-51) (11,3 g) como una fracción desde 99 a 100°C/2,7 kPa. La pureza por GC fue 99%.

¹H-RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: TMS) δ (ppm): 1,36, 1,42 (s, 6H), 3,78, 4,10 (dt, J = 5,2, 8,8 Hz, dd, J = 6,4, 8,8 Hz, 2H), 4,51 (m, 3H).

¹⁹F-RMN (376,2 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): -80,3 (1H), -81,8 (3F), -82,6 (3F), -87,0 (1F), -130,2 (2F), -132,2 (1F).

Ejemplo 29

Producción del compuesto (IVd-51)



20 Se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (312 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C en serie. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C hasta el autoclave. Se sopló gas nitrógeno durante 1,0 horas, se sopló gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno durante 1 hora a una velocidad de flujo de 7,71 l/h. A continuación, mientras se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía el compuesto (IIIc-51) (5,01 g) obtenida en el ejemplo 28 disuelta en R-113 (100 g) durante un período de 5,6 horas.

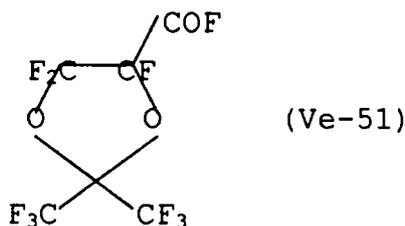
25 A continuación, mientras se soplaba el gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml en una cantidad de 9 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura de 25°C a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada del autoclave de inyección de benceno y posteriormente, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor del autoclave y se continuó agitando durante 0,9 horas.

30 A continuación, se ajustó la presión a la presión atmosférica y, mientras se mantenía la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 6 ml de la solución de benceno mencionada, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y posteriormente, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula del autoclave de entrada de gas flúor y se continuó agitando durante 0,8 horas. Posteriormente, se repitió la misma operación tres veces. La cantidad total de benceno inyectada fue 0,340 g y la cantidad total de R-113 inyectado fue 33 ml. Posteriormente, se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas. Se analizó cuantitativamente el producto deseado por ¹⁹F-RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 78,2%.

35 ¹⁹F-RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CDCl₃) δ (ppm): -77,9 (1F), -79,6~-80,8 (1F), -81,1 (3F), -81,2 (3F), -81,8~-82,6 (7F), -85,9~-88,0 (3F), -122,6 (1F), -130,4 (2F), -132,4 y -132,5 (1F).

Ejemplo 30

Producción del compuesto (Ve-51)



55 Se introdujo el compuesto (IVd-51) (1,8 g) obtenido en el ejemplo 29 en un matraz junto con NaF en polvo (0,02 g) y se calentó a 120°C durante 12 horas en un baño de aceite con agitación vigorosa. En la porción superior del matraz, se instaló un condensador de reflujo ajustado a una temperatura de 20°C. Después del enfriado, se recuperó una muestra líquida (1,6 g). Según la CG-EM, se confirmó que CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COF y el compuesto identificado eran los productos principales. El espectro de RMN del compuesto identificado coincidieron con los valores de la bibliografía (J. Chin. Chem. Soc. 40.563 (1993)), y se determinó el rendimiento del compuesto identificado según el método de patrón interno encontrándose que era 73,1%.

Ejemplo 31

Producción de PhCH₂OCH₂CH₂CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃

65 Se colocó PhCH₂OCH₂CH₂CH₂OH (15 g) que tenía una pureza por CG de 96% en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se introducían burbujas de gas nitrógeno. Se añadió gota a gota FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (31,5 g) gota

ES 2 290 020 T3

a gota durante un período de 30 minutos al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 25 y 30°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 3 horas y se añadieron 50 ml de una solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico a una temperatura interna no superior a 15°C.

5 Se sometió el líquido bruto obtenido a separación de líquidos y se lavó la capa inferior dos veces con 50 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y después se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto. Se purificó el líquido en bruto por cromatografía de columna sobre gel de sílice (disolvente de revelado: AK-225) para obtener $\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (14,2 g). La pureza según CG fue 98%.

10 ^1H -RMN (300,4 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 1,98~2,06 (m, 2H), 3,54 (t, J = 6,0 Hz, 2H), 4,45~4,58 (m, 2H), 4,49 (s, 2H), 7,25~7,34 (m, 5H).

^{19}F -RMN (282,7 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CDCl_3) δ (ppm): -79,9 (1F), -81,3 (3F), -82,2 (3F), -86,5 (1F), -129,5 (2F), -131,5 (1F).

15 Ejemplo 32

Producción de $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

20 Se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (313 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C en serie. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C al autoclave.

25 Se sopló el gas nitrógeno durante 1 hora y después se sopló gas flúor diluido a un 20% con gas nitrógeno durante 1 hora a una velocidad de flujo de 8,08 l/h. A continuación, mientras se soplabo el gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (4,82 g) obtenido en el ejemplo 31 disuelto en R-113 (100 g) durante un período de 8,4 horas.

30 A continuación, mientras se mantenía el soplado de gas flúor a la misma velocidad de flujo y se elevaba la presión interna del autoclave a 0,15 MPa, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml en una cantidad de 6 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura de 25°C a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y se continuó agitando durante 0,3 horas. A continuación, mientras se mantenía la presión interna del reactor a 0,15 MPa y la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 3 ml de la solución de benceno mencionada, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y se continuó agitando durante 0,3 horas. A continuación, se repitió la misma operación tres veces.

35 La cantidad total de benceno inyectada fue 0,186 g y la cantidad total de R-113 inyectada fue 18 ml. Posteriormente, mientras se soplabo gas flúor a la misma velocidad de flujo se continuó agitando durante 0,8 horas. A continuación, se ajustó la presión interna del reactor a la presión atmosférica, se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas. Se analizó cuantitativamente el producto deseado por ^{19}F -RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 26%.

45 ^{19}F -RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -79,9, ~-84,3 (11F), -87,0~-87,8 (3F), -119,5~-143,5 (10F), -129,8 (2F), -130,5 (2F), -132,5 (1F)-187,9 (1F).

Ejemplo 33

Producción de $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$

50 Se introdujo $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (0,5 g) obtenido en el ejemplo 32 en un matraz junto con NaF en polvo (0,01 g) y se calentó a 140°C durante 10 horas en un baño de aceite con agitación vigorosa. En la porción superior del matraz, se instaló un condensador de reflujo ajustado a una temperatura de 20°C. Después del enfriado, se recuperó una muestra líquida (0,4 g). A partir de la CG-EM, se confirmó que $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ (EM (método CI): 495 (M+H) y el compuesto identificado eran los productos principales.

Ejemplo 34

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

60 Se colocó $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ (13,1 g) que tenía una pureza según CG de 96% en un matraz y se agitó mientras se introducían burbujas de gas nitrógeno. Se añadió gota a gota $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (39,5 g), durante un período de 1 hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 25°C y 30°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 3 horas, y se añadieron 50 ml de solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico a una temperatura interna no superior a 15°C.

65 Se sometió el líquido en bruto obtenido a separación de líquidos y se lavó la capa inferior dos veces con 50 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se sometió a filtración para obtener un líquido bruto.

ES 2 290 020 T3

Se purificó el líquido en bruto por cromatografía de columna sobre gel de sílice (disolvente de revelado: AK-225) para obtener $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (11 g). La pureza según CG fue 98%.

^1H -RMN (300,4 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 1,23 (d, J = 6,6 Hz, 3H), 3,76 -3,87 (m, 1H), 4,26-4,60 (m, 2H), 4,54, 4,56 (s, 2H), 7,26 ~7,26 (m, 5H).

^{19}F -RMN (282,7 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -80,0 (1F), -81,3 (3F), -82,1 (3F), -86,4 (1F), -129,5 (2F), -131,5 (1F).

10 Ejemplo 35

Producción de $\text{C}_y^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

Se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (312 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron en serie un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C al autoclave.

Se sopló gas nitrógeno durante 1 hora y después, se sopló gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno, durante 1 hora a una velocidad de flujo de 8,32 l/h.

A continuación, mientras se mantenía el soplado de gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (4,97 g) obtenido en el ejemplo 34 disuelto en R-113 (100 g), durante un período de 8,0 horas.

A continuación, mientras se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo y se elevaba la presión interna del autoclave a 0,15 MPa, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml en una cantidad de 6 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura de 25 a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y se continuó agitando durante 0,3 horas. A continuación, mientras se mantenía la presión interna del reactor a 0,15 MPa y la presión interna del reactor a 40°C, se inyectaron 3 ml de la solución de benceno mencionada, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave, se continuó agitando durante 0,3 horas. A continuación, se repitió la misma operación tres veces.

La cantidad total de benceno inyectada fue 0,182 g, y la cantidad total de R-113 inyectada fue 18 ml. Posteriormente, mientras se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo, se continuó agitando durante 0,8 horas. A continuación, se ajustó la presión interna del reactor a la presión atmosférica y se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas. Se analizó cuantitativamente el producto deseado por ^{19}F -RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 22%.

40 Ejemplo 36

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Se colocaron $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$ (50 g) y $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (75 ml) en un matraz y se añadió gota a gota ácido sulfúrico concentrado, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se vertió la solución de reacción en 250 ml de una solución acuosa de carbonato sódico saturada. Se añadieron 150 ml de agua y 150 ml de éter t-butilmetílico para la separación de líquidos para obtener una capa de éter t-butilmetílico como capa orgánica. Se lavó la capa orgánica con 150 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y a continuación se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto. Se concentró el líquido en bruto para obtener $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

Se colocaron $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (16,6 g) y dimetilformamida (120 ml) en un matraz y se enfrió para que la temperatura interna se mantuviera a entre 8 y 9°C. Se añadió hidruro sódico (10 g) a lo largo de un período de 30 minutos y se continuó agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido de enfriado de nuevo. A continuación, se disolvió $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (50 g) en 30 ml de dimetilformamida, que se añadió gota a gota a lo largo de un período de 1,5 horas. Tras la adición gota a gota, se continuó el calentamiento durante 3 horas al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 80 y 85°C. Se retornó la temperatura a la temperatura ambiente (25°C) y se añadieron 200 ml de 2 mol/l ácido clorhídrico. Se extrajo la mezcla cuatro veces con 400 ml de una solución de hexano/acetato de etilo = 2/1 para obtener una capa orgánica. Se concentró la capa orgánica y después se lavó dos veces con 500 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y a continuación se sometió a filtración y se concentró de nuevo para obtener $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (36 g). La pureza según CG fue 83%.

^1H -RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 1,39 (d, J = 7,0 Hz, 3H), 2,33-2,45 (m, 4H), 3,41 (dt, J = 7,0, 9,1 Hz, 1H), 3,63 (dt, J = 7,0, 9,1 Hz, 1H), 3,96 (q, J = 7,0 Hz, 1H), 4,15 -4,27 (m, 2H), 5,02 - 5,14 (m, 4H), 5,73-5,88 (m, 2H)

ES 2 290 020 T3

Ejemplo 37

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$

5 En una atmósfera de argón, se colocaron en un matraz hidruro de aluminio y litio (6,9 g) y 240 ml de éter dietílico deshidratado y se agitó en un baño con hielo. Se añadió $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (36 g) que tenía una pureza según CG de 83% obtenido en el ejemplo 36, gota a gota, durante un período de 45 minutos y a continuación, se agitó a temperatura ambiente (25°C) durante 3,5 horas. Mientras se enfriaba en un baño con hielo, se añadieron 100 ml de agua con hielo, gota a gota, y se añadieron además 100 ml de agua para llevar la temperatura a la temperatura ambiente (25°C) seguido de filtración. Se llevó a cabo el lavado con 450 ml de éter dietílico y se sometió el filtrado a separación de líquidos. Se volvió a extraer la capa acuosa dos veces con 200 ml de éter dietílico y se obtuvieron las capas de éter dietílico recogidas como una capa orgánica. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio y se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto. Se concentró el líquido en bruto a 35 g y se destiló a presión reducida para separar una fracción (6,6 g) desde 28 a 49°C/9,33 kPa y desde el residuo, se obtuvo $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ (19,2 g). La pureza según CG fue 98%.

^1H -RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 1,12 (d, J = 6,2 Hz, 3H), 2,35 (tq, J = 1,3, 6,7 Hz, 2H), 3,42-3,48 (m, 2H), 3,51 -3,59 (m, 2H), 3,64 -3,69 (m, 1H), 5,04 - 5,15 (m, 2H), 5,79-5,89 (m, 1H).

20 Ejemplo 38

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$

25 Se colocó $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ (19,2 g) que tenía una pureza según CG de 98% obtenido en el ejemplo 37 en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se introducían burbujas de gas nitrógeno. Se añadieron cloruro cálcico (2,2 g) y agua (3,6 g), seguido de enfriado a 10°C. Se sopló gas cloro durante 2 horas a una velocidad de suministro de aproximadamente 4 g/h. A continuación, se confirmó la desaparición del material de partida por CG, y se añadieron éter dietílico (200 ml) y agua (200 ml). Se llevó a cabo la separación de líquidos y se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio. A continuación, se eliminó por destilación el disolvente y se utilizó el producto bruto como tal en la etapa del ejemplo 39.

30 Ejemplo 39

Producción de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

35 Se colocó el producto bruto de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$ obtenido en el ejemplo 38 en un matraz y se agitó al mismo tiempo que se introducían burbujas de gas nitrógeno. Se añadió $\text{FCOFCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (50 g), gota a gota, durante un período de 1 hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a entre 25 y 30°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 3 horas, y se añadieron 80 ml de una solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico a una temperatura interna no superior a 15°C.

45 Se añadieron 50 ml de agua y 100 ml de cloroformo, seguido de una separación de líquidos para obtener una capa de cloroformo como capa orgánica. A continuación, se lavó la capa orgánica dos veces con 100 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y a continuación se sometió a filtración para obtener un líquido en bruto. Se concentró el líquido en bruto y a continuación, se purificó por cromatografía de columna sobre gel de sílice (disolvente de revelado: hexano: acetato de etilo = 40:1) y a continuación se volvió a purificar por cromatografía de columna sobre sílice (disolvente de revelado: AK-225) para obtener 37 g de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OCOFCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$. La pureza según CG fue 88%.

50 ^1H -RMN (399,8 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: TMS) δ (ppm): 1,21 (dd, J = 1,3, 6,3Hz, 3H), 1,81-1,93 (m, 1H), 2,19 -2,26 (m, 1H), 3,59-3,65 (m, 1H), 3,68 -3,80 (m, 4H), 4,20 -4,46 (m, 3H).

^{19}F -RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl_3 , patrón: CFCl_3) δ (ppm): -80,3 (1F), -81,6 (3F), -82,4 (3F), -86,7 (1F), -130,0 (2F), -132,0 (1F).

55 Ejemplo 40

Producción de $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOFCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

60 Se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (313 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C en serie. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquidos para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C al autoclave.

65 Se sopló gas nitrógeno durante 1,3 horas, y después se sopló gas flúor diluido hasta un 20% durante 1 hora a una velocidad de flujo de 5,77 l/h. A continuación, mientras se soplabo gas de flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOFCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (4,63 g) obtenido en el ejemplo 39 disuelto en R-113 (100 g) durante un período de 7,3 horas.

ES 2 290 020 T3

5 A continuación, al mismo tiempo que se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml, en una cantidad de 6 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura desde 25°C a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y, posteriormente, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora. A continuación, se retornó la presión a la presión atmosférica, y mientras se mantenía la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 3 ml de la solución de benceno mencionada, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y posteriormente se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora.

10 Posteriormente, se repitió la misma operación siete veces. La cantidad total de benceno inyectada fue 0,288 g, y la cantidad total de R-113 inyectada fue 29 ml. Posteriormente, se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas. Se analizó cuantitativamente el producto deseado por ¹⁹F-RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 63%.

15 ¹⁹F-RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): -64,7 (2F), -76,5~-80,0 (1F), -80,0~-81,0 (4F), -82,2 (3F), -82,5 (3F), -82,0~-82,9 (1F), -86,4~-88,1 (3F), -117,0~-119,7 (2F), -130,4 (2F), -131,9 (1F), -132,3 (1F), -145,9 (1F).

20 Ejemplo 41

Producción de CH₂=CHCH₂OCH₂CH₂CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃

25 Se colocaron CH₂=CHCH₂OCH₂CH₂CH₂OH (13,9) que tenía una pureza según la CG de 99% y trietilamina (25,4 g) en un matraz y se agitó en un baño con hielo. Se añadió gota a gota FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (41,7 g) durante un período de 2 horas al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a un nivel no superior a 10°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 1 hora, y se añadió la mezcla a 50 ml de agua con hielo.

30 Se sometió el líquido en bruto obtenido a separación de líquidos y se lavó la capa inferior dos veces con 50 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y después se sometió a filtración, para obtener un líquido bruto. Con la destilación a presión reducida, se obtuvo CH₂=CHCH₂OCH₂CH₂CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (30,3 g) como fracción desde 89 a 90°C C/1,2 kPa. La pureza según la CG fue 99%.

35 ¹H-RMN (300,4 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: TMS) δ (ppm): 1,95~2,03 (m, 2H), 3,48 (t, J = 6,0 Hz, 2H), 3,94 (dt, J = 1,5, 6,0 Hz, 2H), 4,42~4,55 (m, 2H), 5,16 (d, J = 10,5 Hz, 1H), 5,24 (d, J = 17,1 Hz, 1H), 5,80~5,93 (m, 1H).

40 ¹⁹F-RMN (282,7 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): -79,9 (1F), -81,3 (3F), -82,2 (3F), -86,6 (1F), -129,5 (2F), -131,5 (1F).

Ejemplo 42

Producción de CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃

45 Se introdujo en un autoclave de 500 ml hecho de níquel, R-113 (312 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instaló un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C en serie. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C hasta el autoclave. Se sopló gas nitrógeno durante 1,0 horas y a continuación, se sopló gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno durante 1 hora a una velocidad de flujo de 6,47 l/h.

50 A continuación, mientras se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de CH₂=CHCH₂OCH₂CH₂CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (4,99 g) obtenido en el ejemplo 41 disuelto en R-113 (100 g) durante un período de 8,0 horas.

55 A continuación, mientras se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml en una cantidad de 9 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura desde 25°C a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y, posteriormente, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor del autoclave, y se continuó agitando durante 0,6 horas. A continuación, se ajustó la presión a la presión atmosférica y mientras se mantenía la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 6 ml de la solución de benceno mencionada, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y posteriormente, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor del autoclave y se continuó agitando durante 0,8 horas. Posteriormente, se repitió una vez la misma operación.

65 La cantidad total de benceno inyectada fue 0,219 g y la cantidad total de R-113 inyectada fue 21 ml. Posteriormente, se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas. Se analizó cuantitativamente el producto deseado por ¹⁹F-RMN, en virtud de lo cual el rendimiento del compuesto identificado fue 85,8%.

ES 2 290 020 T3

¹⁹F-RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): -79,9 (1F), -82,1 (6F), -82,3 (3F), -83,9 (2F), -84,7 (2F), -86,9 (1F), -87,4 (2F), -129,6 (2F), -130,2 (2F), -130,5 (2F), -132,2 (1F).

Ejemplo 43

Producción de CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂COF

Se introdujo CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (0,8 g) obtenido en el ejemplo 42 en un matraz junto con NaF en polvo (0,01 g) y se calentó a 120°C durante 10 horas en un baño de aceite con agitación vigorosa. En la porción superior del matraz, se instaló un condensador de reflujo ajustado a una temperatura de 20°C. Después del enfriado, se recuperó una muestra líquida (0,7 g). Según la CG-EM, se confirmó que CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COF y el compuesto identificado eran los productos principales. El rendimiento fue 57,0%.

¹⁹F-RMN (376,0 MHz, disolvente CDCl₃, patrón: CFCl₃) δ (ppm): 24,4 (1F), -81,9 (3F), -84,7 (2F), -85,9 (2F), -121,7 (2F), -130,4 (2F).

Ejemplo 44

Producción de CF₃(CF₃CF₂CF₂O)CFCOOCH₂CH(OCH₂CH₂CH₃)CH₃ y CF₃(CF₃CF₂CF₂O)CFCOOCH(CH₃)CH₂(OCH₂CH₂CH₃)

Se añadieron en un reactor de cuatro bocas de 500 ml equipado con un condensador Dimroth y un embudo de vertido, trietilamina (127 ml) a una mezcla (77,7 g) de 2-propoxi-1-propanol, 1-propoxi-2-propanol y 1-propanol en una relación de 62:34:4 (relación molar) obtenida por síntesis a partir de óxido de propileno y 1-propanol a través de un método descrito en la bibliografía (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 199 (1993)), seguido de destilación a presión reducida y se agitó la mezcla. Se añadió gota a gota FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (151,4 g) durante un período de 1,5 horas al mismo tiempo que se mantenía la temperatura interna a un nivel no superior a -10°C. Una vez completada la adición gota a gota, se continuó agitando a temperatura ambiente durante 1 hora y se añadió la mezcla a 400 ml de agua con hielo. Se añadieron AK-225 (400 ml), seguido del mezclado por agitación, y se separó la mezcla mediante un embudo de separación. Se lavó la capa orgánica con 400 ml de agua y se concentró con un evaporador. Se purificó el residuo (193,1 g) por cromatografía de columna sobre gel de sílice seguido de destilación para obtener una mezcla (90,8 g) de CF₃(CF₃CF₂CF₂O)CFCOOCH₂CH(OCH₂CH₂CH₃)CF₃ y CF₃(CF₃CF₂CF₂O)CFCOOCH(CH₃)CH₂(OCH₂CH₂CH₃) en una relación de 66,1:33,9 (relación molar).

Ejemplo 45

Producción de CF₃(CF₃CF₂CF₂O)CFCOOCF₂CF(OCF₂CF₂CF₃)CF₃ y CF₃(CF₃CF₂CF₂O)CFCOOCF(CF₃)CF₂(OCF₂CF₂CF₃)

Se introdujeron en un autoclave de 3000 ml hecho de níquel, R-113 (1873 g); se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron un condensador mantenido a 25°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C en serie. Posteriormente, se instaló una línea de retorno para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C hasta el autoclave. Se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas, y después se sopló gas flúor diluido a 20% con gas nitrógeno durante 3 horas a una velocidad de flujo de 8,91 l/h.

A continuación, mientras se soplaban gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía la mezcla (39,95 g) de CF₃(CF₃CF₂CF₂O)CFCOOCH₂CH(OCH₂CH₂CH₃)CH₃ y CF₃(CF₃CF₂CF₂O)CFCOOCH(CH₃)CH₂(OCH₂CH₂CH₃) obtenida en la producción del ejemplo 44 disuelto en R-113 (798,8 g) durante un período de 42,5 horas.

A continuación, mientras se continuaba el soplado de gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml en una cantidad de 18 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura desde 25°C a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave, y posteriormente, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora. A continuación, se ajustó la presión a la presión atmosférica, y mientras se mantenía la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 6 ml de la solución de benceno mencionada, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y, posteriormente, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora. Posteriormente, se repitió una vez la misma operación. La cantidad total de benceno inyectada fue 0,309 g y la cantidad total de R-113 inyectada fue 30 ml. Posteriormente, se sopló gas nitrógeno durante 2,0 horas. Se analizó cuantitativamente el producto deseado por ¹⁹F-RMN, en virtud de lo cual el rendimiento de los compuestos identificados fue 93% y 91% respectivamente.

Ejemplo 46

Producción de CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COF

Se introdujo CF₃CF(OCF₂CF₂CF₃)COOCF₂(OCF₂CF₂CF₃)CF₃ (6,6 g) obtenido en el ejemplo 2 en un matraz junto con NaF en polvo (0,13 g) y se calentó a 120°C durante 4,5 horas y a 140°C durante 2 horas en un baño de aceite

ES 2 290 020 T3

con agitación vigorosa. A través de un condensador de reflujo ajustado a una temperatura de 70°C, instalado en una porción superior del matraz, se recuperó una muestra de líquido (5,0 g). Según la GC-EM, se confirmó que $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ era el producto principal. El rendimiento por RMN fue 72,6%.

5 Ejemplo 47

Producción de $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$

10 Se introdujo en un autoclave de 3000 ml hecho de níquel, R-113 (1890 g), se agitó y se mantuvo a 25°C. En la salida de gas del autoclave, se instalaron un condensador mantenido a 20°C, una capa rellena con pelets de NaF y un condensador mantenido a -10°C, en serie. Posteriormente, se instaló una línea de retorno de líquido para hacer volver el líquido condensado desde el condensador mantenido a -10°C hasta el autoclave. Se sopló gas nitrógeno durante 1,5 horas, y después, se sopló gas flúor diluido hasta un 20% con gas nitrógeno durante 3 horas a una velocidad de flujo de 8,91 l/h.

15 A continuación, mientras se mantenía el soplado de gas de flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución que tenía disuelto en R-113 (601 g) $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ (60,01 g) sintetizado a partir de $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ y 2-propoxi-1-propanol, obtenido por síntesis de óxido de propileno y 1-propanol a través de un método descrito en la bibliografía (J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 199 (1993)), seguido de purificación, durante un período de 63,7 horas.

20 A continuación, mientras se soplaba gas flúor a la misma velocidad de flujo, se inyectó una solución de R-113 que tenía una concentración de benceno de 0,01 g/ml en una cantidad de 18 ml al mismo tiempo que se elevaba la temperatura desde 25°C a 40°C, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y posteriormente se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas de flúor del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora. A continuación, se ajustó la presión a la presión atmosférica y mientras se mantenía la temperatura interna del reactor a 40°C, se inyectaron 6 ml de la solución de benceno anterior, tras lo cual se cerró la entrada de inyección de benceno del autoclave y posteriormente, se cerró la válvula de salida del autoclave. Cuando la presión llegó a 0,20 MPa, se cerró la válvula de entrada de gas flúor del autoclave y se continuó agitando durante 1 hora. Posteriormente, se repitió una vez la misma operación.

30 La cantidad total de benceno inyectada fue 0,309 g, y la cantidad total de R-113 inyectada fue 30 ml. Posteriormente, se sopló gas nitrógeno durante 2,0 horas. Tras la reacción, se llevó a cabo la purificación por destilación para obtener el compuesto identificado (86 g).

35 Ejemplo 48

Producción de $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$

40 Se introdujo $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ (55,3 g) obtenido en el ejemplo 47 en un matraz junto con NaF en polvo (0,7 g) y se calentó a 140°C durante 15 horas en un baño de aceite con agitación vigorosa. A través de un condensador a reflujo ajustado a una temperatura de 70°C, instalado en la parte superior del matraz, se recuperó una muestra líquida (52,1 g). Se llevó a cabo la purificación por destilación y la CG-EM confirmó que $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ era el producto principal. Se observó que el rendimiento obtenido era 90,4%.

45 Ejemplo 49

Proceso de producción continuo

50 Empleando $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ (46,5 g) obtenido en el ejemplo 48 y 2-propoxi-1-propanol (16,5 g), se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ (48,0 g).

Aplicación industrial

55 De acuerdo con la presente invención, es posible producir un compuesto (Ve), cuya síntesis resultaba difícil hasta ahora, o un compuesto (Ve) que se sintetizaba hasta ahora a través de un método económicamente desventajoso, en un proceso breve y en un buen rendimiento a partir de un compuesto (Ia). El compuesto (Ia) es asequible fácilmente normalmente y se puede sintetizar y es económico, y los compuestos de varias estructuras están disponibles. Asimismo, al seleccionar las estructuras de R^{A} y R^{B} en el compuesto (Ve), será fácilmente soluble en el disolvente 2 en el momento de la fluoración y la reacción de fluoración puede tener lugar en una fase líquida, en virtud de lo cual la reacción de fluoración puede llevarse a cabo en un buen rendimiento.

65 Por otra parte, al seleccionar las estructuras de R^{A} y R^{B} , la separación del producto (Ve) será innecesaria. Por otra parte, se puede reciclar el compuesto anterior (Ve) como un compuesto (IIb) de nuevo para la reacción con el compuesto (Ia), en virtud de lo cual se puede producir el compuesto (Ve) a través de un proceso continuo. Asimismo, se proporcionará un compuesto nuevo útil como material de resina de flúor.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un compuesto que contiene flúor, **caracterizado** por la reacción del compuesto (I) que se indica a continuación con el compuesto (II) que se indica a continuación para formar el compuesto (III) que se indica a continuación que tiene un contacto flúor de 30 a 86% en masa, la fluoración del compuesto (III) en una fase líquida para formar el compuesto (IV) que se indica a continuación y la conversión después del compuesto (IV) en el compuesto (V) que se indica a continuación, y/o el compuesto (VI), que se indica a continuación:

10	R^A-E^1	(I)
	R^B-E^2	(II)
	R^A-E-R^B	(III)
15	$R^{AF}-E^F-R^{BF}$	(IV)
	$R^{AF}-E^{F1}$	(V)
20	$R^{BF}-E^{F2}$	(VI)

en las que:

R^A , R^B , son independientemente cada uno un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, un grupo (hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) halógeno, o un grupo orgánico monovalente (R^H) que se puede convertir a R^{HF} por reacción de fluoración en fase líquida,

R^{HF} : un grupo que tiene al menos un átomo de hidrógeno en un grupo seleccionado entre un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente parcialmente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, un grupo (hidrocarburo monovalente que contiene heteroátomo) parcialmente halógeno, sustituido por un átomo de flúor;

R^{AF} , R^{BF} , R^{AF} es un grupo que corresponde a R^A , y R^{BF} es un grupo que corresponde a R^B , y en el caso de que cada R^A y R^B es un grupo hidrocarburo saturado monovalente, un grupo hidrocarburo saturado monovalente halógeno, un grupo hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo, o un grupo (hidrocarburo saturado que contiene heteroátomo) halógeno, R^{AF} y R^{BF} son los mismos grupos que R^A y R^B , respectivamente, o grupos que tienen al menos un átomo de flúor presente en los grupos R^A y R^B sustituidos por un átomo de flúor, y en el caso de que R^A y R^B sean grupos orgánicos monovalentes (R^H), R^{AF} y R^{BF} son R^{HF} , respectivamente;

E^1 , E^2 : grupos reactivos que son mutuamente reactivos para formar un grupo de conexión bivalente (E);

E: un grupo de conexión bivalente formado por reacción de E^1 y E^2 ;

E^F : El mismo grupo que E, o un grupo que tiene E fluorado, siempre y cuando al menos uno entre R^{AF} , R^{BF} , y E^F no sea el mismo grupo que el R^A , R^B y E correspondiente, respectivamente;

E^{F1} , E^{F2} : son cada uno de ellos independientemente un grupo formado por disociación de E^F .

2. El proceso según la reivindicación 1 ó 2, en la que el peso molecular del compuesto (III) es de 2000 a 1.000.

3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que R^B es R^{BF} .

4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que cada R^{AF} y R^{BF} es un grupo perfluoro hidrocarburo saturado monovalente, un grupo perfluoro (hidrocarburo saturado monovalente parcialmente halógeno), un grupo perfluoro(hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomos) o un grupo perfluoro[hidrocarburo saturado monovalente que contiene heteroátomo) parcialmente halógeno].

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto (V) tiene la misma estructura que el compuesto (VI).

6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto (II) tiene la misma estructura que el compuesto (VI).

7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto (V) tiene la misma estructura que el compuesto (VI) y la misma estructura que el compuesto (II).

ES 2 290 020 T3

8. El proceso según la reivindicación 6 ó 7, en el que parte o todo el compuesto (VI) formado a través de la conversión del compuesto (IV) se vuelve a utilizar de nuevo para la reacción con el compuesto (I).

9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto (I) es un compuesto (Ia) que se indica a continuación, el compuesto (II) es el compuesto (IIb) que se indica a continuación, el compuesto (III) es el compuesto (IIIc) que se indica a continuación, el compuesto (IV) es el compuesto (IVd) que se indica a continuación, el compuesto (V) es el compuesto (Ve) que se indica a continuación, y el compuesto (VI) es el compuesto (VI) que se indica a continuación, siempre que R^A , R^B , R^{AF} y R^{BF} tengan los mismos significados que los que se han dado en la reivindicación 1, y X sea un átomo de halógeno:

10	$R^A CH_2 OH$	(Ia)
	$X COR^B$	(IIb)
15	$R^A CH_2 OCOR^B$	(IIIc)
	$R^{AF} CF_2 OCOR^{BF}$	(IVd)
	$R^{AF} COF$	(Ve)
20	$R^{BF1} COF$	(VI-1)

10. El proceso según la reivindicación 9 en el que X es un átomo de flúor.

11. El proceso según la reivindicación 9 o 10 en el que R^{AF} y R^{BF} tienen la misma estructura.

12. El proceso según la reivindicación 9, en el que el compuesto (Ia) es el compuesto (Ia-2) que se indica a continuación, el compuesto (IIb) es el compuesto (IIb-2) que se indica a continuación, el compuesto (IIIc) es el compuesto (IIIc-2) que se indica a continuación, el compuesto (IVd) es el compuesto (IVd-2) que se indica a continuación, el compuesto (Ve) es el compuesto (Ve-2) que se indica a continuación, y el compuesto (VI) es el compuesto (VI) que se indica a continuación:

35	$R^1 CH_2 OH$	(Ia-2)
	$FCOR^2$	(IIb-2)
	$R^1 CH_2 OCOR^2$	(IIIc-2)
40	$R^3 CF_2 OCOR^2$	(IVd-2)
	$R^3 COF$	(Ve-2)

en las que

R^1 : un grupo alquilo, un grupo alcoxilquilo, un grupo halógeno alquilo o un grupo halógeno(alcoxilquilo);

R^2 : un grupo perhalogenoalquilo, o un grupo perhalógeno(alcoxilquilo);

R^3 : un grupo que corresponde a R^1 ; y cuando R^1 es un grupo que no contiene ningún átomo de hidrógeno, es el mismo grupo que R^1 , y cuando R^1 es un grupo que contiene átomos de hidrógeno, es un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno de dicho grupo sustituidos por átomos de flúor.

13. El proceso según la reivindicación 12, en el que R^2 y R^3 tienen la misma estructura.

14. El proceso según la reivindicación 12 ó 13, en el que parte o todo el compuesto (IIb-2) formado por conversión del compuesto (IVd-2) se vuelve a utilizar de nuevo para la reacción con el compuesto (Ia-2).

15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que la reacción de conversión del compuesto (IV) es una reacción de descomposición por calor, o una reacción de disociación que se lleva a cabo en una fase líquida en presencia de un nucleófilo o un electrófilo.

16. El proceso según la reivindicación 15, en el que el agente nucleófilo es un anión fluoruro.

17. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la fluoración en la fase líquida es una reacción de fluoración con gas flúor que se lleva a cabo en una fase líquida, o una reacción de fluoración electroquímica.

ES 2 290 020 T3

18. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la fluoración en la fase líquida se lleva a cabo utilizando un miembro seleccionado del grupo que consiste en el compuesto (IV), el compuesto (V) y el compuesto (VI), como fase líquida.

5 19. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18 en el que la reacción de conversión del compuesto (IV) se lleva a cabo en ausencia de un disolvente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65