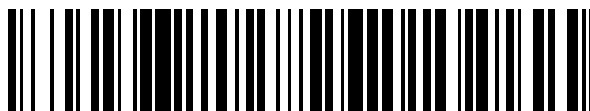


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 169**

51 Int. Cl.:

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 17/37 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 21/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2011** **PCT/US2011/037298**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011** **WO11146812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2011** **E 11784304 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **23.10.2019** **EP 2571836**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de hexafluoro-2-butino**

30 Prioridad:

19.05.2011 US 201113110974

21.05.2010 US 347150 P

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

22.05.2020

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

POSS, ANDREW JOSEPH;
NALEWAJEK, DAVID;
NAIR, HARIDASAN K.;
VAN DER PUY, MICHAEL y
SINGH, RAJIV RATNA

74 Agente/Representante:

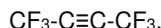
LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de hexafluoro-2-butino

CAMPO DE LA INVENCION

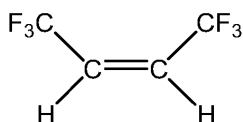
5 La presente descripción se refiere a un procedimiento para la preparación de un alquino perfluorado, y más específicamente a la preparación de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino:



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado un uso generalizado en la industria en un cierto número de aplicaciones, incluyendo como refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes de soplado, medios de transferencia de calor y dieléctricos gaseosos. Debido a los presuntos problemas medioambientales asociados con el uso de algunos de estos fluidos, incluyendo los relativamente altos potenciales de calentamiento global (GWP) asociados con el mismo, es deseable utilizar fluidos que tengan el potencial de calentamiento invernadero más bajo posible, además de un potencial de agotamiento del ozono (ODP) cero. Por lo tanto, existe un considerable interés en el desarrollo de materiales menos contaminantes del medio ambiente para las aplicaciones mencionadas anteriormente.

15 Butenos fluorados que tienen un agotamiento del ozono cero y un bajo potencial de calentamiento global han sido identificados como que llenan potencialmente esta necesidad. Sin embargo, la toxicidad, el punto de ebullición y otras propiedades físicas de esta clase de compuestos químicos varían mucho de un isómero a otro. Una fluorobuteno con propiedades valiosas es cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno. Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos procedimientos de fabricación para la producción de hexafluorobutenos y, en particular, cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno:



Un precursor sintético clave de este material es el compuesto conocido 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino.

25 Hexafluoro-2-butino ha sido preparado mediante la dehalogenación de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$ con zinc en etanol (J. Am. Chem. Soc, 71 (1949) 298). Este proceso genera sales de zinc y co-produce también cantidades sustanciales de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CClCF}_3$.

La Publicación de Patente de EE.UU. Nº 2009/0156869 describe la deshalogenación catalítica de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CFCF}_3$ que da el butino deseado junto con cantidades sustanciales del producto de hidródehalogenación, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$.

30 Así, existe la necesidad de producir el alquino deseado a partir de un precursor adecuado de tal manera que se evite la formación de cantidades sustanciales de subproductos de la hidródehalogenación (p. ej., $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CXCF}_3$).

SUMARIO DE LA INVENCION

Una realización de la presente invención está, por lo tanto, dirigida a un procedimiento para producir hexafluoro-2-butino, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una composición que comprende $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXCF}_3$, en donde X = halógeno; y

(b) tratar $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXCF}_3$ con un catalizador de deshalogenación en presencia de un compuesto aceptor de halógeno Y, en que Y no es hidrógeno en el que el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un alquino, alqueno, aleno o monóxido de carbono, o en el que el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un compuesto de ciclopropano.

En determinadas realizaciones de la reacción descrita anteriormente, el halógeno X es cloro. En determinadas realizaciones de la reacción, el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un material con al menos un enlace múltiple. Un compuesto de enlace múltiple preferido comprende un compuesto de alquino. Otro compuesto de enlace múltiple preferido comprende un compuesto de alqueno. Todavía otro compuesto de enlace múltiple preferido comprende un compuesto de aleno. Otro compuesto de enlace múltiple preferido comprende monóxido de carbono. En determinadas realizaciones de la reacción, el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un compuesto de ciclopropano.

En determinadas realizaciones de la reacción descrita anteriormente, el catalizador comprende un material capaz de transferir cloro de una molécula a otra. Un catalizador preferido comprende un catalizador de deshalogenación. Otro catalizador preferido comprende un catalizador de oxiclорación. En determinadas realizaciones, el catalizador comprende, además, un modificador o promotor de catalizador. En determinadas realizaciones, el catalizador comprende, además, un soporte de catalizador.

Otra realización de la presente invención extiende el procedimiento descrito anteriormente mediante la etapa adicional de convertir el compuesto alquino producto en cis-hexafluoro-2-buteno. Preferiblemente, la conversión es una reducción catalítica o una reducción química con boranos, o similares.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Como se ha indicado anteriormente, una realización de la presente invención es un procedimiento para producir hexafluoro-2-butino, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una composición que comprende $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXCF}_3$, en donde X = halógeno; y

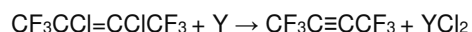
(b) tratar $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXCF}_3$ con un catalizador de deshalogenación en presencia de un compuesto aceptor de halógeno Y, en que Y no es hidrógeno en el que el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un alquino, alqueno, aleno o monóxido de carbono, o en el que el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un compuesto de ciclopropano.

En determinadas realizaciones de la reacción descrita anteriormente, el halógeno X es cloro. En determinadas realizaciones de la reacción, el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un material con al menos un enlace múltiple. Un compuesto de enlace múltiple preferido comprende un compuesto de alquino. Otro compuesto de enlace múltiple preferido comprende un compuesto de alqueno. Todavía otro compuesto de enlace múltiple preferido comprende un compuesto de aleno. Otro compuesto de enlace múltiple preferido comprende monóxido de carbono. En determinadas realizaciones de la reacción, el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un compuesto de ciclopropano.

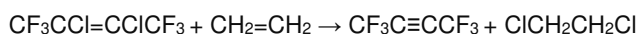
En este proceso, el halógeno X es preferiblemente cloro. El compuesto aceptor de halógeno Y es un material capaz de ser halogenado, preferiblemente un compuesto que tiene uno o más enlaces múltiples, es decir, enlaces dobles y/o triples. Compuestos de este tipo incluyen alquinos, alquenos, alenos y monóxido de carbono. Otro material adecuado capaz de ser halogenado es un ciclopropano.

Un catalizador transfiere eficazmente halógeno de $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXCF}_3$ al compuesto aceptor de halógeno. Dado que Y no es hidrógeno, la formación de $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CHCF}_3$ se reduce en gran medida o se elimina.

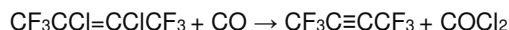
En una realización preferida la reacción generalizada es:



En otra realización preferida, la reacción es:



En aún otra realización preferida, la reacción es:



5 En general, el catalizador puede ser cualquier material capaz de transferir cloro de una molécula a otra. Estos materiales pueden ser conocidos como catalizadores de deshalogenación en la técnica. Catalizadores preferidos son aquellos que pueden ser conocidos como catalizadores de oxiclación en la técnica. Tales catalizadores incluyen cobre y sus sales, en particular CuCl_2 .

También se pueden utilizar modificadores o promotores de catalizadores, que incluyen sales de metales alcalinos tales como cloruro de sodio, potasio o cesio, siendo preferido entre ellos el cloruro de potasio. Materiales de soporte incluyen sílice, fluoruro de calcio, alúmina, óxido de titanio y combinaciones de los mismos.

10 El catalizador también puede estar compuesto de combinaciones de metales tales como cobre con níquel o cromo y combinaciones de haluros de metales tales como CuCl_2 con LaCl_3 . Los materiales de catalizadores también pueden estar compuestos de KCl sobre sílice, MgCl_2 , o de metales preciosos tales como paladio. Cuando se utilizan acetilenos, éstos deberían tener un enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ interno (p. ej., 2-butino) si el catalizador es capaz de catalizar la dimerización de alquinos terminales.

15 Las reacciones se llevan a cabo preferiblemente en la fase gaseosa, en donde las temperaturas de la reacción están en el intervalo de 200°C a 350°C , dependiendo del catalizador utilizado, oscilando las temperaturas más típicas entre aproximadamente 250°C y 300°C . Las presiones pueden ser la atmosférica o mayor que la atmosférica, de hasta aproximadamente 10 atmósferas.

20 El efluente del reactor de la reacción utilizando $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$ consiste en el producto $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, subproducto YCl_2 , y los materiales de partida que no han reaccionado. La elección de la mejor molécula Y viene en parte dictaminada por los puntos de ebullición del material de partida y los subproductos, de modo que los componentes en la corriente de producto se separan fácilmente por destilación. Así, $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$ (p.e. 68°C a 69°C) podría ser utilizado con Y = etileno (p.e. 104°C) que conduce a hexafluoro-2-butino (p.e. -25°C) y 1,2-dicloroetano (p.e. 83°C) o con Y = monóxido de carbono (p.e. -191°C) que conduce al subproducto COCl_2 (p.e. 8°C).

25 Como se describió anteriormente, el procedimiento de la presente invención puede extenderse para incluir la etapa (c), en la que se reduce el compuesto hexafluoro-2-butino a cis-hexafluoro-2-butenos. Esto se puede lograr por reducción catalítica sobre un catalizador de Lindlar o con determinados agentes químicos reductores tales como borano y di-sec-amilborano.

30 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención y no deben tomarse como limitaciones de la invención.

Ejemplo 1

35 Un catalizador compuesto de 5% en peso de CuCl_2 y 3% en peso de KCl en gránulos de alúmina es el catalizador de este ejemplo. Una mezcla vaporizada 1:1,2 de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$ y 2-butino se hace pasar sobre 15 cm^3 del catalizador secado a 275°C a un caudal combinado de $25\text{ cm}^3/\text{min}$. Los gases efluentes se analizan por cromatografía de gases. El análisis muestra la presencia tanto de $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ como de 2,3-dicloro-2-butenos.

Ejemplo 2

Se repite el Ejemplo 1 utilizando un catalizador compuesto por 22% en peso de CuCl_2 y 5% en peso de KCl sobre sílice. La temperatura de reacción es 300°C y el aceptor de halógeno es monóxido de carbono (relación molar de 1:1). Un análisis de la corriente de efluente muestra la presencia tanto de $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ como de fosgeno.

40

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir hexafluoro-2-butino, que comprende las etapas de:
 - (a) proporcionar una composición que comprende $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXCF}_3$, en donde X = halógeno; y
 - (b) tratar $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CXCF}_3$ con un catalizador de deshalogenación en presencia de un compuesto aceptor de halógeno Y, en que Y no es hidrógeno en el que el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un alquino, alqueno, aleno o monóxido de carbono, o en el que el compuesto aceptor de halógeno Y comprende un compuesto de ciclopropano.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el halógeno X es cloro.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento se representa por al menos una de las siguientes reacciones
 - (i) $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3 + \text{Y} \rightarrow \text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3 + \text{YCl}_2$
 - (ii) $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3 + \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
 - (iii) $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3 + \text{COCl}_2$.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende un metal capaz de transferir cloro de una molécula a otra.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el catalizador comprende un catalizador de oxiclорación.
6. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador comprende
 - (i) cobre; o una sal del mismo;
 - (ii) una combinación de cobre con níquel o cromo; o
 - (iii) CuCl_2 con LaCl_3 ,
- preferiblemente el catalizador comprende CuCl_2 .
7. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador comprende, además, un modificador o promotor de catalizador, que es preferiblemente una sal de metal alcalino tal como cloruro de sodio, potasio o cesio, más preferiblemente cloruro de potasio.
8. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador comprende, además, un soporte de catalizador, preferiblemente que comprende sílice, fluoruro de calcio, alúmina, óxido de titanio o una combinación de los mismos.
9. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el procedimiento se lleva a cabo en la fase gaseosa a una temperatura de 200°C a 350°C, opcionalmente en donde la presión es de la atmosférica a 10 atmósferas.
10. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, que comprende, además, la etapa (c) en que el hexafluoro-2-butino se convierte en cis-hexafluoro-2-butenó.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la conversión es una reducción catalítica con un catalizador de Lindlar.

12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la conversión es una reducción química con un borano.