



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 353 389**

⑮ Int. Cl.:

C07C 31/34 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **05706171 .5**

⑯ Fecha de presentación : **04.02.2005**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1711449**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2006**

⑭ Título: **Purificación de 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol.**

⑩ Prioridad: **04.02.2004 US 541818 P**

⑬ Titular/es:

HALOCARBON PRODUCTS CORPORATION
887 Kinderkamack Road
River Edge, New Jersey 07661, US

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2011

⑫ Inventor/es: **Mazzell, Paul, Jr.;**
Swinson, Joel;
Jones, Barry y
Graham, Daniel

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2011

⑭ Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 353 389 T3

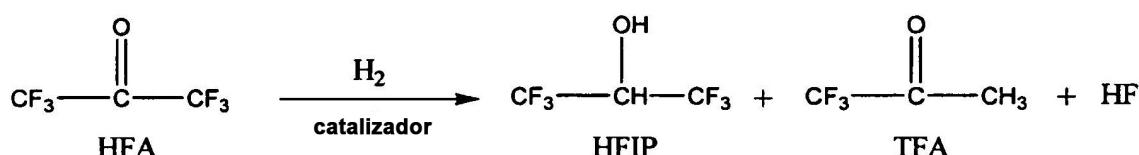
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol.

El 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) es un líquido blanco-acuoso, transparente, que es soluble en agua y muchos disolventes orgánicos. Debido a sus fuertes de propiedades de enlace de hidrógeno, el HFIP puede usarse también como un disolvente para muchos tipos diferentes de polímeros. El HFIP se usa también para preparar ésteres fluorados de poliacrilato y polímeros de polimetacrilato, y para preparar compuestos farmacéuticos sintéticos.

El HFIP puede prepararse a partir de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroacetona (HFA) por reducción catalítica de acuerdo con el siguiente esquema:



El catalizador de hidrogenación normalmente es un metal de tipo níquel, paladio, rutenio, rodio o platino, o un compuesto que contiene uno o más de estos metales. Un subproducto de la reducción catalítica es 1,1,1-trifluoroacetona (TFA), que es muy difícil de separar del HFIP. De acuerdo con el documento JP-A-06184026 el subproducto de TFA puede reducirse (a) poniendo en contacto la mezcla bruta de HFIP y TFA con hidrógeno en presencia de un catalizador y amina y (b) destilar el HFIP tratado.

La presente invención proporciona un primer procedimiento para preparar 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona, es decir, que está sustancialmente libre de 1,1,1-trifluoroacetona, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 25 a) reducir 1,1,1,3,3,3-hexafluoroacetona con hidrógeno en presencia de un primer catalizador de hidrogenación para producir una mezcla de producto que comprende 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol y 1,1,1-trifluoroacetona y
 - b) preparar 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona sometiendo la mezcla de producto a un procedimiento de purificación que comprende la etapa de purificación de someter la mezcla de producto a condiciones sin ácido fluorídrico en las que el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol forma un azeótropo de alto punto de ebullición con 1,1,1-trifluoroacetona, y separar 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol sustancialmente libre de 1,1,1-trifluoroacetona de dicho azeótropo de alto punto de ebullición por destilación fraccionada.
- 30 35 La etapa de reducción (a) se realiza sustancialmente como se sabe bien en la técnica.

El primer catalizador de hidrogenación puede ser cualquier catalizador adecuado con la condición, por supuesto, de que la reducción de HFA produzca una mezcla de producto que comprende tanto HFIP como TFA. Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores útiles en este sentido incluyen catalizadores de metal de tipo níquel, paladio, rutenio, rodio y platino, 5 y compuestos que contienen uno o más de estos metales, por ejemplo, un catalizador de paladio sobre carbono, particularmente, un catalizador de paladio sobre carbono al 2%.

El producto de la etapa de reducción (a) es una mezcla de producto que comprende tanto HFIP como TFA. El TFA está presente inicialmente en dicha mezcla de producto en una cantidad indeseable o significativa. Esta mezcla de producto se someterá a un procedimiento 10 de purificación (b), y el resultado es que el contenido de TFA se reducirá, y el HFIP puede recuperarse posteriormente sustancialmente libre de TFA. Por "sustancialmente libre de TFA" se entiende que el HFIP contendrá menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 200 ppm o menos de 100 ppm de TFA.

En el procedimiento anterior, la mezcla de producto puede someterse a un 15 procedimiento de purificación adicional que comprende someter la mezcla de producto a una reducción adicional con hidrógeno, en presencia de un segundo catalizador de hidrogenación, para producir una mezcla reducida de producto, y el HFIP sustancialmente libre de TFA se separa de dicha mezcla reducida de producto por destilación fraccionada. Las condiciones que se usan para reducir HFA a HFIP y TFA en la etapa (a) pueden usarse también aquí, aunque 20 los mejores resultados se obtienen con elevadas temperaturas y tiempos de contacto más largos. El segundo catalizador de hidrogenación normalmente es el mismo que el primer catalizador de hidrogenación, puesto que así es más fácil, pero el segundo catalizador de hidrogenación podría ser diferente del primer catalizador de hidrogenación, si se desea. Por ejemplo, si el primer catalizador de hidrogenación es un catalizador de paladio sobre carbono, 25 particularmente, un catalizador de paladio sobre carbono al 2%, el segundo catalizador de hidrogenación puede ser también un catalizador de paladio sobre carbono, particularmente un catalizador de paladio sobre carbono al 2%, o si no, el segundo catalizador de hidrogenación puede ser diferente del primer catalizador de hidrogenación.

En el procedimiento anterior, la mezcla de producto puede someterse a un 30 procedimiento de purificación adicional que comprende someter una mezcla de producto a un procedimiento de purificación que comprende enfriar la mezcla de producto a una temperatura a la que el HFIP se congela y el TFA permanece líquido. El HFIP tiene un alto punto de fusión (-4°C), comparado con el TFA (-78°C). El HFIP sustancialmente libre de TFA puede obtenerse enfriando la mezcla de producto a una temperatura entre -4°C y -78°C. El HFIP congelado 35 puede separarse del TFA líquido por cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo,

decantación, centrifugación, filtración, etc.

En el procedimiento anterior, la mezcla de producto puede someterse a un procedimiento de purificación adicional que comprende someter la mezcla de producto que contiene el HFIP y un complejo HF/TFA/HFIP de alto punto de ebullición a destilación fraccionada. Como deja claro el esquema de reacción representado anteriormente, el HF se produce normalmente como un subproducto de la reducción de HFA. Sin embargo, la cantidad de HF producido como un subproducto puede ser insuficiente para separar del HFIP la cantidad de TFA a mano durante la destilación fraccionada. En este caso, puede introducirse más HF en condiciones en las que al menos algo del HF forma un complejo de alto punto de ebullición con TFA y algo del HFIP formado en la etapa (a), y el HFIP sustancialmente libre de TFA se separa de dicho complejo de alto punto de ebullición por destilación fraccionada. El procedimiento de purificación puede implicar añadir HF a la mezcla de producto en una proporción de ácido fluorhídrico:mezcla de producto de 1:99 a 1:19, de manera que la cantidad de HF es del 1 al 5% en peso de la mezcla de producto. En otra realización, el HF se introduce con los otros reactantes o se añade por separado a la etapa de reducción (a), y en esta realización pueden añadirse mayores cantidades de HF si se desea.

En el procedimiento anterior, la mezcla de producto puede someterse adicionalmente a condiciones sin HF, de manera que el HFIP forma un azeótropo de alto punto de ebullición con el TFA, y el HFIP sustancialmente libre de TFA se separa de dicho azeótropo de alto punto de ebullición por destilación fraccionada. Las condiciones sin HF pueden establecerse por cualquier técnica adecuada bien conocida en la técnica, por ejemplo, por filtración de la mezcla de producto a través de sílice o fluoruro potásico.

Debería ser evidente que la técnica anterior proporciona un medio para separar una mezcla de HFIP y TFA para conseguir HFIP sustancialmente libre de TFA, independientemente de la fuente de la mezcla. Por consiguiente, la presente invención se refiere también a un segundo procedimiento para separar el HFIP que contiene menos de 500 ppm de TFA, es decir, que está sustancialmente libre de TFA, de una mezcla de HFIP y TFA, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- a) proporcionar una mezcla que comprende 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol y 1,1,1-trifluoroacetona; y
- b) preparar 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona, sometiendo la mezcla a un procedimiento de purificación que comprende la etapa de purificación de someter la mezcla a condiciones sin ácido fluorhídrico en las que el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol forma un azeótropo de alto punto de ebullición con 1,1,1-trifluoroacetona, y separar el 1,1,1,3,3,3-

hexafluoroisopropanol sustancialmente libre de 1,1,1-trifluoroacetona de dicho azeótropo de alto punto de ebullición por destilación fraccionada.

Este segundo procedimiento de la invención se realiza de la misma manera que la descrita anteriormente en este documento para el primer procedimiento de la invención.

5 El siguiente ejemplo describe la purificación de una mezcla que comprende HFIP, HF y pequeñas cantidades de TFA, que implica destilación fraccionada. La mezcla no se somete a condiciones sin ácido fluorhídrico.

EJEMPLO

10 Una mezcla de producto que comprende HFIP, HF y una pequeña cantidad de TFA se purifica continuamente de acuerdo con el procedimiento de purificación que implica destilación fraccionada. Los parámetros experimentales son los siguientes:

Parámetros Experimentales

15

Columna:	7,6 cm por 6,1 m (3" por 20')
Presión:	3,8 bar (40 psig)
Dp:	3,7 kPa (15") de H ₂ O
Velocidad de Suministro:	2 kg/h
HP en el Suministro	2%

Los resultados son los siguientes:

% TFA en el Suministro	% TFA en las Colas	% TFA en la Cabeza
0,2%	2,2%	0,009%
0,2%	2,4%	0,013%
0,2%	2,8%	0,041%
0,2%	2,9%	0,025%

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

5 (a) reducir 1,1,1,3,3,3-hexafluoroacetona con hidrógeno en presencia de un primer catalizador de hidrogenación para producir una mezcla de producto que comprende 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol y 1,1,1-trifluoroacetona; y

10 (b) preparar 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona sometiendo la mezcla de producto a un procedimiento de purificación que comprende la etapa de purificación de someter la mezcla de producto a condiciones sin ácido fluorhídrico en las que el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol forma un azeótropo de alto punto de ebullición con 1,1,1-trifluoroacetona, y separar el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol sustancialmente libre de 1,1,1-trifluoroacetona de dicho azeótropo de alto punto de ebullición por destilación fraccionada.

15

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador de hidrogenación es un catalizador de paladio sobre carbono, preferiblemente el catalizador de paladio sobre carbono es un catalizador de paladio sobre carbono al 2%.

20

3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que las condiciones sin ácido fluorhídrico se establecen sometiendo la mezcla de producto a filtración a través de sílice o fluoruro potásico.

25

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla de producto se somete a un procedimiento de purificación adicional que comprende someter la mezcla de producto a una reducción adicional con hidrógeno en presencia de un segundo catalizador de hidrogenación para producir una mezcla reducida de producto, y separar 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona de dicha mezcla reducida de producto por destilación fraccionada, preferiblemente el segundo catalizador de hidrogenación es un catalizador de paladio sobre carbono, más preferiblemente el catalizador de paladio sobre carbono es un catalizador de paladio sobre carbono al 2%.

30

35

5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla de producto se somete a un procedimiento de purificación adicional que comprende

enfriar la mezcla de producto a una temperatura a la que el 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol se congela y la 1,1,1-trifluoroacetona permanece líquida, preferiblemente la mezcla de producto se enfriá a una temperatura entre -4°C y -78°C.

5 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla de producto se somete a un procedimiento de purificación adicional que comprende someter una mezcla de producto que comprende adicionalmente un complejo de alto punto de ebullición que comprende ácido fluorhídrico y 1,1,1-trifluoroacetona a destilación fraccionada, y separar el 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de la 1,1,1-trifluoroacetona de dicho complejo de alto punto de ebullición por destilación fraccionada, preferiblemente

(i) el procedimiento comprende añadir ácido fluorhídrico a la mezcla de producto en una proporción de ácido fluorhídrico:mezcla de producto de 1:99 a 1:19; o

10 (ii) el ácido fluorhídrico se introduce junto con los reactantes o se añade por separado a la etapa de reducción (a).

15 7. Un procedimiento para separar 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona de una mezcla que comprende 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol y 1,1,1-trifluoroacetona, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

20 (a) proporcionar una mezcla que comprende 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol y 1,1,1-trifluoroacetona; y

25 (b) preparar 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona, sometiendo la mezcla a un procedimiento de purificación que comprende la etapa de purificación de someter la mezcla a condiciones sin ácido fluorhídrico en las que el 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol forma un azeótropo de alto punto de ebullición con 1,1,1-trifluoroacetona, y separar el 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropanol sustancialmente libre de 1,1,1-trifluoroacetona de dicho azeótropo de alto punto de ebullición por destilación fraccionada.

30 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las condiciones sin ácido fluorhídrico se establecen sometiendo la mezcla a filtración a través de sílice o fluoruro potásico.

35 9. El procedimiento de la reivindicación 7 u 8, en el que la mezcla se somete a un

procedimiento de purificación adicional que comprende someter la mezcla a una reducción con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir una mezcla reducida, y separar el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de 1,1,1-trifluoroacetona de dicha mezcla reducida por destilación fraccionada, preferiblemente el 5 catalizador de hidrogenación es un catalizador de paladio sobre carbono, más preferiblemente el catalizador de paladio sobre carbono es un catalizador de paladio sobre carbono al 2%.

10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la mezcla se somete a un procedimiento de purificación adicional que comprende enfriar la 10 mezcla a una temperatura a la que el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol se congela y la 1,1,1-trifluoroacetona permanece líquida, preferiblemente la mezcla se enfría a una temperatura entre -4°C y -78°C.

15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la mezcla se somete a un procedimiento de purificación adicional que comprende someter una mezcla que comprende adicionalmente un complejo de alto punto de ebullición que comprende ácido fluorhídrico y 1,1,1-trifluoroacetona a destilación fraccionada, y separar el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol que contiene menos de 500 ppm de la 1,1,1-trifluoroacetona de dicho complejo de alto punto de ebullición por destilación fraccionada, preferiblemente 20
(i) el procedimiento comprende añadir ácido fluorhídrico a la mezcla en una proporción de ácido fluorhídrico: mezcla de 1:99 a 1:19; o
(ii) la mezcla ya comprende ácido fluorhídrico.