

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 479 446**

51 Int. Cl.:

C07C 51/41 (2006.01)
C07C 51/48 (2006.01)
C07C 53/18 (2006.01)
C07C 53/16 (2006.01)
C07C 53/19 (2006.01)
C07C 53/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2009 E 09793949 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2310351**

54 Título: **Procedimiento de separación de un ácido carboxílico en forma salificada portador de al menos un átomo de halógeno**

30 Prioridad:

10.07.2008 FR 0803932

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

24.07.2014

73 Titular/es:

RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40, rue de La Haie-Coq
93306 Aubervilliers, FR

72 Inventor/es:

BUISINE, OLIVIER y
METZ, FRANÇOIS

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 479 446 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 de separación de un ácido carboxílico en forma salificada portador de al menos un átomo de halógeno

5 La presente invención tiene como objeto un procedimiento de separación de un ácido carboxílico en forma salificada portador de al menos un átomo de halógeno en la posición α del grupo carbonilo a partir de un medio que lo comprende.

10 Más precisamente, la invención se refiere a la separación de un ácido carboxílico en forma salificada portador de al menos un átomo de flúor en la posición α del grupo carbonilo.

La invención se refiere más particularmente a la separación de los ácidos difluoro- y perfluorocarboxílicos en forma salificada a partir de los medios de síntesis que los comprenden.

15 Existen diferentes modos de preparación de ácidos difluoro- y perfluorocarboxílicos.

Los derivados fluorados de naturaleza alifática, es decir, los derivados fluorados en los que el flúor lo porta, al menos en parte, un carbono sp^3 , se obtienen en general mediante un intercambio de un átomo de halógeno por un átomo de flúor. Este intercambio se realiza en general utilizando ácido fluorhídrico o bien sales del ácido fluorhídrico.

20 Otro procedimiento de preparación descrito en el documento EP-A-1137615 reside en un procedimiento de hidrogenodeshalogenación selectiva que consiste en sustituir un átomo de halógeno más pesado que el flúor por un átomo de hidrógeno. El documento US 6281374 describe un procedimiento de separación de ácidos carboxílicos perfluorados.

25 Este procedimiento se define porque comprende una etapa de hidrogenación de un sustrato que comprende un átomo de carbono de hibridación sp^3 portador de un grupo electroatractor y de al menos un átomo de flúor y de un átomo de halógeno más pesado que el flúor, en medio acuoso básico y en presencia de un metal del grupo VIII, preferiblemente níquel Raney.

30 A modo de ejemplo, se precisa que el difluoroacetato de sodio se obtiene con un excelente rendimiento superior al 90%, mediante hidrogenación a presión de ácido clorodifluoroacético, en disolución sódica y en presencia de níquel Raney.

35 Así, al final de la reacción, se obtiene un medio acuoso que comprende la sal de sodio del ácido difluoroacético, cloruro de sodio formado durante la reacción y un exceso de sosa.

40 El problema que se plantea es que es difícil separar la sal de sodio del ácido difluoroacético formada durante la reacción ya que es un producto soluble en agua y que está en presencia de otras sales en el medio lo que hace imposible la separación mediante filtración.

45 Generalmente, la técnica clásica utilizada por el experto en la técnica es la de separar dicho ácido mediante una acidificación seguida de una extracción lo que implica recurrir a un disolvente orgánico en el que dicho ácido sea soluble. La dificultad es identificar disolventes que permitan la solubilización y la extracción del ácido a partir de una fase acuosa.

50 Para paliar este inconveniente, la presente invención propone un procedimiento que permite remediar los inconvenientes citados previamente.

Ahora se ha encontrado, y es lo que constituye el objeto de la presente invención, un procedimiento de separación de un ácido carboxílico en forma salificada portador de al menos un átomo de halógeno en la posición α del grupo carbonilo a partir de un medio acuoso que lo comprende, caracterizado por el hecho de que se pone en contacto este último con una sal de onio lo que conduce a la formación de dos fases:

55 - una fase orgánica que comprende la sal resultante de la reacción de la sal del ácido carboxílico portador de al menos un átomo de halógeno en la posición α del grupo carbonilo y de la sal de onio que conduce al desplazamiento del catión del ácido carboxílico por el onio,

60 - una fase acuosa que comprende las diferentes sales en particular la resultante de la reacción del catión del ácido carboxílico con el anión del onio,

y por el hecho de que a continuación se separan las fases orgánica y acuosa y se recupera la sal de onio del ácido carboxílico a partir de la fase orgánica.

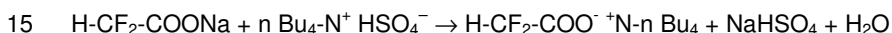
65 En el presente texto, la sal de onio del ácido carboxílico también se denomina con el término "complejo".

Según una variante del procedimiento de la invención, la fase orgánica puede diluirse con un disolvente en el que es soluble y se recupera la sal de onio del ácido carboxílico a partir de dicha fase orgánica.

- 5 Con el fin de ilustrar el procedimiento de la invención y sin ningún carácter limitativo, el solicitante cita el caso de la sal de sodio del ácido difluoroacético que se obtiene tal como se mencionó anteriormente en un medio que comprende cloruro de sodio y un exceso de sosa.

10 Según el procedimiento de la invención, se pone en contacto el medio obtenido con una sal de onio y más preferiblemente con el hidrogenosulfato de tetra-n-butilamonio, lo que conduce a la siguiente reacción:

Más adelante se proporciona el esquema de reacción del procedimiento de la invención para facilitar la comprensión de la invención sin vincular no obstante el alcance de la invención al mismo.

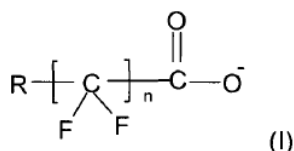


La fase orgánica que comprende $\text{H-CF}_2\text{-COO}^- \text{N-n Bu}_4$ puede separarse de la fase acuosa.

20 La invención se aplica a cualquier compuesto orgánico ácido que comprende al menos un anión carboxilato presente en un medio acuoso, en presencia de otras sales resultantes de su procedimiento de preparación.

Por tanto, la invención se refiere a los monoácidos, los diácidos o mezclas de ácidos.

25 Los sustratos a los que concierne más particularmente la presente invención responden a la siguiente fórmula:



en dicha fórmula:

- 30 - n es un número comprendido entre 0 y 10,
 - si n es igual a 0, R representa un grupo $\text{R}_1\text{R}_2\text{CF}$ de fórmula (II) en el que R_1 y R_2 representan un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, cloro o bromo,
 35 - si n es diferente de 0, R representa un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, cloro o bromo o una función carboxilato.

40 Los sustratos puestos en práctica responden preferiblemente a la fórmula (I) en la que n es igual a 0 y R representa un grupo de fórmula (II).

Aún más preferiblemente, los sustratos responden a la fórmula (I) en la que n es igual a 0 y R representa un grupo $\text{R}_1\text{R}_2\text{CF}$ de fórmula (II) en el que R_1 y R_2 representan un átomo de hidrógeno y/o un átomo de flúor.

45 Como ejemplos de sustratos, pueden citarse las sales de los ácidos mono- y dicarboxílicos, solos o en mezcla:

- ácido fluoroacético,
- ácido difluoroacético, DFA
- 50 - ácido trifluoroacético, TFA
- ácido clorodifluoroacético, CDFA
- ácido bromodifluoroacético,
- 55 - ácido perfluoropropanoico,
- ácido perfluorobutanoico,
- 60 - ácido perfluoroheptanoico,

- ácido perfluorooctanoico
- ácido perfluorodecanoico,
- ácido tetrafluorosuccínico,
- ácido hexafluoroglutarico.

5

10 La invención se aplica más particularmente a las sales de los ácidos DFA o TFA o a sus mezclas.

En el procedimiento de la invención, los ácidos carboxílicos están en forma salificada, preferiblemente en forma de una sal de metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio.

15 Según el procedimiento de la invención, se pone en contacto la sal de dicho o dichos ácidos carboxílicos, en presencia de una sal de onio.

20 Las sales de onio susceptibles de utilizarse en el procedimiento de la invención son aquéllas en las que los iones onio se derivan concretamente de nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno, carbono o yodo y se coordinan a restos hidrocarbonados. Los iones onio que se derivan de nitrógeno o fósforo estarán cuadracoordinados, los iones onio que se derivan de azufre, oxígeno, carbono o de S=O estarán tricoordinados mientras que los iones onio que se derivan de yodo estarán dicoordinados.

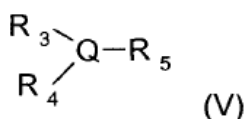
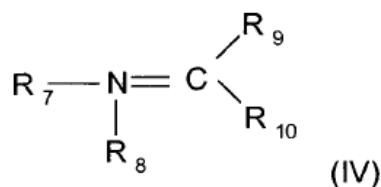
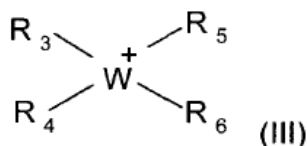
25 Los restos hidrocarbonados coordinados a estos diferentes elementos son grupos alquilo, alqueno, arilo, cicloalquilo, aralquilo eventualmente sustituidos, pudiendo dos restos hidrocarbonados coordinados formar juntos un grupo único divalente.

La naturaleza de los aniones unidos a estos cationes orgánicos no tiene una importancia crítica. Todas las bases "duras" o "intermedias" son convenientes como anión.

30

Por base "dura" o "intermedia", se entiende cualquier anión que responde a la definición clásica facilitada por R. PEARSON en Journal of Chem. Ed. 45, páginas 581 - 587 (1968), teniendo los términos "dura" e "intermedia" el significado de los términos "hard" (duro en inglés) y "borderline" (intermedio en inglés) utilizados en esta referencia.

35 Entre los iones onio que pueden utilizarse en el presente procedimiento de la invención, son particularmente convenientes aquéllos que responde a una de las siguientes fórmulas generales:



40 en dichas fórmulas:

- W representa N o P,
- Q representa S, S=O o C,

45

- R₃, R₄, R₅ y R₆, idénticos o diferentes, representan:

• un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 16 átomos de carbono y eventualmente sustituido con uno o más grupos o átomos de fenilo, hidroxilo, halógeno, nitro, alcoxilo o alcoxycarbonilo, teniendo los grupos alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono;

• un grupo alqueno, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono;

• un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, eventualmente sustituido con uno o más grupos o átomos de alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo, alcoxycarbonilo, teniendo el grupo alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, o halógeno;

• pudiendo dos de dichos grupos R₃ a R₆ formar juntos un grupo alqueno, alqueno o alcadieno, lineal o ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono;

- R₇, R₈, R₉, R₁₀ son idénticos o diferentes y representan:

• un átomo de hidrógeno,

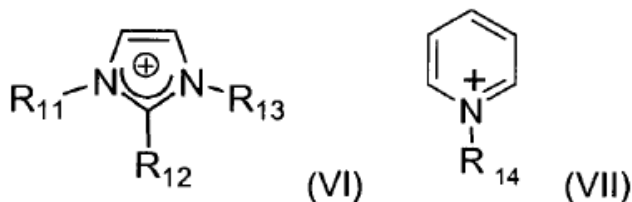
• un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

• pudiendo los grupos R₉ y R₁₀ formar juntos un grupo alqueno que contiene de 3 a 6 átomos de carbono;

• pudiendo los grupos R₈ y R₉ o R₈ y R₁₀ formar juntos un grupo alqueno, alqueno o alcadieno, que contiene 3 ó 4 átomos de carbono y que constituye con el átomo de nitrógeno un heterociclo nitrogenado eventualmente sustituido tal como se mencionó previamente y pudiendo eventualmente uno de los átomos de carbono reemplazarse por un átomo de nitrógeno eventualmente portador de un grupo R₁₁ que es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Entre los onios de fórmula (III) aquéllos que se prefieren responden a la fórmula (III) en la que W es un átomo de nitrógeno o de fósforo y R₃, R₄, R₅ y R₆, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo bencilo.

Entre los onios de fórmula (IV), aquéllos que se prefieren responden a una de las siguientes fórmulas:



en dichas fórmulas,

- el grupo R₁₁ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

- el grupo R₁₂ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

- el grupo R₁₃ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

- el grupo R₁₄ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Entre las bases "duras" o "intermedias" que pueden constituir el anión de dichas sales de onio, pueden citarse los iones: F⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, CH₃SO₃⁻, Ph-SO₃⁻, CH₃Ph-SO₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, AlCl₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, representando Ph un grupo fenilo, así como todos los demás aniones que responden a la definición de base "dura" o "intermedia" de PEARSON.

Por motivos de comodidad en la puesta en práctica, dichos aniones podrán elegirse de: bromuro, cloruro, hidrogenosulfato o hidrogenofosfato.

A modo de ejemplo de iones onio que responden a la fórmula (III), pueden citarse los cationes:

- tetrametilamonio,

- trietilmetilamonio,
- 5 - tributilmetilamonio,
- trimetilpropilamonio,
- tetraetilamonio,
- 10 - tetrabutilamonio,
- dodeciltrimetilamonio,
- metiltrioctilamonio,
- 15 - heptiltributilamonio,
- tetrapropilamonio,
- 20 - tetrapentilamonio,
- tetrahexilamonio,
- tetraheptilamonio,
- 25 - tetraoctilamonio,
- tetradecilamonio,
- 30 - butiltripropilamonio,
- metiltributil-4-amonio,
- pentiltributilamonio,
- 35 - metildietilpropilamonio,
- etildimetilpropilamonio,
- 40 - tetradodecilamonio,
- tetraoctadecilamonio,
- hexadeciltrimetilamonio,
- 45 - benciltrimetilamonio,
- bencildimetilpropilamonio,
- 50 - bencildimetiloctilamonio,
- benciltributilamonio,
- benciltrietilamonio,
- 55 - feniltrimetilamonio,
- bencildimetiltetradecilamonio,
- 60 - bencildimetilhexadecilamonio,
- dimetildifenilamonio,
- metiltrifenilamonio,
- 65 - buten-2-iltrietilamonio,

- N,N-dimetil-tetrametilenamonio,
- 5 - N,N-dietil-tetrametilenamonio,
- tetrametilfosfonio,
- tetrabutilfosfonio,
- 10 - etiltrimetilfosfonio,
- trimetilpentilfosfonio,
- octiltrimetilfosfonio,
- 15 - dodeciltrimetilfosfonio,
- trimetilfenilfosfonio,
- 20 - dietildimetilfosfonio,
- dicitlohexildimetilfosfonio,
- dimetildifenilfosfonio,
- 25 - ciclohexiltrimetilfosfonio,
- trietilmetilfosfonio,
- 30 - metiltri(isopropil)fosfonio,
- metiltri(n-propil)fosfonio,
- metiltri(isobutil)fosfonio,
- 35 - metiltri(n-butil)fosfonio,
- diisobutil-n-octilmetilfosfonio,
- 40 - metiltri(metil-2-propil)fosfonio,
- metiltricitlohexilfosfonio,
- metiltrifenilfosfonio,
- 45 - metiltribencilfosfonio,
- metiltri(metil-4-fenil)fosfonio,
- 50 - metiltrixililfosfonio,
- dietilmetilfenilfosfonio,
- dibencilmetilfenilfosfonio,
- 55 - etiltrifenilfosfonio,
- tetraetilfosfonio,
- 60 - etiltri(n-propil)fosfonio,
- trietilpentilfosfonio,
- hexadeciltributilfosfonio,
- 65 - etiltrifenilfosfonio,

- n-butiltris(n-propil)fosfonio,
- butiltrifenilfosfonio,
- benciltrifenilfosfonio,
- (β -feniletil)dimetilfenilfosfonio,
- tetrafenilfosfonio,
- trifenil(metil-4-fenil)fosfonio,
- tetrakis(hidroximetil)fosfonio.

Entre los cationes que responden a la fórmula (IV), pueden citarse los cationes:

- los 1-alquil-2,3-dimetilimidazolio,
- los 1-alquil-3-metilimidazolio,
- los 1-alquilpiridinio,
- N-metilpicolinio.

A modo de ejemplo de iones onio que responden a la fórmula (V), pueden citarse los cationes:

- trimetilsulfonio,
- trietilsulfonio,
- trifenilsulfonio,
- trimetilsulfoxonio,
- trifenilcarbenio.

Entre los iones onio que pueden utilizarse en el marco del presente procedimiento, se preferirán con la mayor frecuencia los iones amonio cuaternario, los iones fosfonio cuaternario, los iones imidazolinio y piridinio.

Como ejemplos más específicos de sales de onio, pueden citarse las sales de 1-alquil-2,3-dimetilimidazolio tales como bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, de 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio; cloruro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, de 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio; tetrafluoroborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, de 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio; las sales de 1-alquil-3-metilimidazolio tales como bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, de 1-hexil-3-metilimidazolio; cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, de 1-butil-3-metilimidazolio, de 1-hexil-3-metilimidazolio, de 1-octil-3-metilimidazolio, de 1-decil-3-metilimidazolio, de 1-dodecil-3-metilimidazolio, de 1-tetradecil-3-metilimidazolio, de 1-hexadecil-3-metilimidazolio, de 1-octadecil-3-metilimidazolio; hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, de 1-hexil-3-metilimidazolio, de 1-octil-3-metilimidazolio; tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, de 1-hexil-3-metilimidazolio; las sales de 1-alquilpiridinio tales como bromuro de 1-etilpiridinio, de 1-butilpiridinio, de 1-hexilpiridinio, cloruro de 1-etilpiridinio, de 1-butilpiridinio; cloruro de 1-hexilpiridinio; hexafluorofosfato de 1-butilpiridinio, de 1-hexilpiridinio; tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio, de 1-hexilpiridinio.

No obstante, se prefiere poner en práctica muy particularmente bromuro, cloruro, hidrogenosulfato o hidrogenofosfato de tetrabutilamonio, de metiltris(n-butil)amonio, de N-metil-N,N,N-trioctilamonio, de trimetilfenilfosfonio, de tetrabutilfosfonio, de metiltris(n-butil)fosfonio, de metiltris(isobutil)fosfonio, de diisobutil-n-octilmetilfosfonio.

La sal de onio puede introducirse durante el procedimiento de la invención, en estado sólido o en forma de una disolución en uno de sus disolventes, con la mayor frecuencia agua.

El sustrato se pone en contacto con la sal de onio.

La cantidad de sal de onio puesta en práctica es generalmente al menos igual a la cantidad estequiométrica. Así, es tal que la razón molar entre dicha sal de onio y el sustrato ácido varía entre 1 y 5, preferiblemente entre 1,2 y 1,5. El límite superior no es crítico y puede superarse enormemente sin inconveniente ya que el catalizador puede reciclarse eventualmente al final de la reacción.

Tal como se mencionó anteriormente, la reacción se lleva a cabo, en medio acuoso, ventajosamente en ausencia de cualquier disolvente orgánico.

- 5 Según un modo preferente de realización de la invención, se elige una concentración de sustrato ácido tan elevada como sea posible según su solubilidad.

Generalmente, la concentración del sustrato ácido en disolución acuosa varía entre el 5 y el 40% en peso y se sitúa preferiblemente entre el 10 y el 20% en peso.

- 10 La reacción se realiza ventajosamente según el principio de "one pot" (un recipiente en inglés), no siendo crítico el orden de introducción de los reactivos.

- 15 La temperatura a la que se pone en práctica el procedimiento de la invención se sitúa generalmente entre 10°C y 60°C, preferiblemente a temperatura ambiente. Por "temperatura ambiente", se entiende una temperatura situada con la mayor frecuencia entre 15°C y 25°C.

Desde un punto de vista práctico, se mezcla con agitación la disolución acuosa del sustrato, la sal de onio que puede estar en forma líquida o sólida.

- 20 Según una variante del procedimiento de la invención, puede añadirse un disolvente orgánico en el que la sal de onio final es soluble.

- 25 Como ejemplos, pueden mencionarse los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, halogenados o no, y más particularmente, tolueno, diclorometano y diclorobenceno.

La cantidad de disolvente introducida representa generalmente la mitad del volumen de la fase acuosa.

Se lleva la mezcla a la temperatura elegida.

- 30 Al final de la reacción, se obtiene un medio líquido bifásico que comprende una fase orgánica que comprende el complejo resultante de la reacción de la sal del ácido carboxílico portador de al menos un átomo de halógeno en la posición α del grupo carbonilo y de la sal de onio que conduce al desplazamiento del catión del ácido carboxílico por el onio y una fase acuosa que comprende las diferentes sales en particular la resultante de la reacción del catión del ácido carboxílico con el anión del onio.

El complejo obtenido está presente en la fase orgánica que puede separarse de la fase acuosa, concretamente mediante decantación.

- 40 Se libera la función ácido del complejo obtenido en la fase orgánica mediante tratamiento con la ayuda de un ácido tal como por ejemplo, ácido clorhídrico, sulfúrico, sulfónico o nítrico.

Se pone en práctica una cantidad de ácido que va generalmente de la estequiométrica hasta un exceso por ejemplo del 20%.

- 45 Se recupera dicho ácido de la fase orgánica, según las técnicas utilizadas de manera clásica tales como, por ejemplo, la destilación o la extracción con la ayuda de un disolvente adecuado como por ejemplo un éster, acetato de etilo o de butilo; un alcohol tal como butanol u octanol; un hidrocarburo alifático halogenado como diclorometano o dicloroetano.

- 50 Una ventaja de la invención es la selectividad de separación de las especies fluoradas con respecto a especies no fluoradas.

- 55 El procedimiento de la invención permite tratar mezclas que comprenden compuestos mono-, di- o polifluorados en particular efluentes acuosos que comprenden dichos compuestos fluorados: extrayéndose siempre preferiblemente el compuesto más fluorado.

Más adelante se proporcionan ejemplos de realización de la invención facilitados a título indicativo y sin carácter limitativo.

- 60 En los ejemplos, se define mediante "RR" la razón entre el número de moles extraídos en la fase orgánica y el número de moles introducidos inicialmente en la fase acuosa.

Ejemplos 1 a 5

- 65 A 10 g de una disolución acuosa que contiene 1,6 g de difluoroacetato de sodio, 0,2 g de trifluoroacetato de sodio y

0,9 g de cloruro de sodio se le añaden 22,4 mmol de la sal de onio mencionada en la tabla (I), es decir 1,5 equivalentes con respecto a la suma total de sales de difluoroacetato y de trifluoroacetato.

Se deja el conjunto con agitación durante 30 minutos, luego se deja decantar.

5 Se recupera la fase orgánica superior mediante decantación.

10 En la siguiente tabla se resumen los rendimientos de extracción (RR) de las sales de ácido difluoroacético (DFA) y trifluoroacético (TFA), expresados mediante la razón entre el número de moles extraídos en la fase orgánica y el número de moles introducidos inicialmente en la fase acuosa:

Tabla (I)

Ref. de ej.	Naturaleza de onio	% de DFA extraído	% de TFA extraído
1	Aliquat 336, cloruro de N-metil-N,N,N-trioctilamonio	64,5	99,6
2	Bromuro de tetrabutilamonio	65,5	99,8
3	Cloruro de tetrabutilfosfonio	36,2	97,5
4	Cloruro de metiltributilamonio	83,6	85,5
5	Hidrogenosulfato de tetrabutilamonio	99,5	100,0

Ejemplo 6

15 A 80 g de una disolución acuosa que contiene 13 g de difluoroacetato de sodio y 1,8 g de trifluoroacetato de sodio, se le añaden 67,2 g de hidrogenosulfato de tetrabutilamonio.

Se deja el conjunto durante 10 horas, con agitación, a temperatura ambiente.

20 A continuación se decantan y se separan las fases.

Se obtienen 51 g de fase acuosa y 87 g de fase orgánica.

25 La totalidad de las especies fluoradas se encuentra en la fase orgánica (RR = 100%).

Se lleva esta fase orgánica a 74°C a una presión de 60 mbar hasta el final de la destilación de agua.

30 Tras el retorno a la presión atmosférica, se añaden 26 g de ácido sulfúrico, y se pone el conjunto a presión reducida de 60 mbar y se aumenta progresivamente la temperatura desde 54°C hasta 120°C.

Se obtienen 7,2 g de destilado que contienen 5,7 g de ácido difluoroacético, es decir un rendimiento expresado mediante la razón entre el número de moles del ácido difluoroacético obtenidos y el número de moles de difluoroacetato de sodio introducidos del 54%.

35 Ejemplo 7

Se cargan el trifluoroacetato de potasio (9,7 g; 63,8 mmol), el bromuro de tetrabutilamonio (43,4 g; 128 mmol) en un reactor, en presencia de agua (75 g) y de diclorometano (65 g).

40 Se agita el conjunto a temperatura ambiente y se decantan las fases.

La fase orgánica obtenida contiene el 88% de los aniones trifluoroacetato introducidos inicialmente (RR).

REIVINDICACIONES

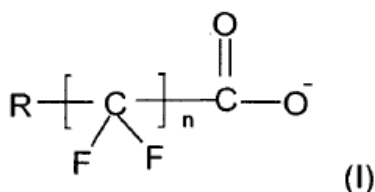
1. Procedimiento de separación de un ácido carboxílico en forma salificada portador de al menos un átomo de halógeno en la posición α del grupo carbonilo a partir de un medio acuoso que lo comprende, caracterizado por el hecho de que se pone en contacto este último con una sal de onio conduciendo a la formación de dos fases:

- una fase orgánica que comprende la sal resultante de la reacción de la sal del ácido carboxílico portador de al menos un átomo de halógeno en la posición α del grupo carbonilo y de la sal de onio que conduce al desplazamiento del catión del ácido carboxílico por el onio,

- una fase acuosa que comprende las diferentes sales en particular la resultante de la reacción del catión del ácido carboxílico con el anión del onio;

y por el hecho de que a continuación se separan las fases orgánica y acuosa y se recupera la sal de onio del ácido carboxílico a partir de la fase orgánica.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la sal del ácido carboxílico responde a la siguiente fórmula:



en dicha fórmula:

- n es un número comprendido entre 0 y 10,

- si n es igual a 0, R representa un grupo $\text{R}_1\text{R}_2\text{CF}$ de fórmula (II) en el que R_1 y R_2 representan un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, cloro o bromo,

- si n es diferente de 0, R representa un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, cloro o bromo o una función carboxilato.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se pone en práctica una sal de los siguientes ácidos carboxílicos, solos o en mezcla:

- ácido fluoroacético,

- ácido difluoroacético, DFA

- ácido trifluoroacético, TFA

- ácido clorodifluoroacético, CDFA

- ácido bromodifluoroacético,

- ácido perfluoropropanoico,

- ácido perfluorobutanoico,

- ácido perfluoroheptanoico,

- ácido perfluorooctanoico

- ácido perfluorodecanoico,

- ácido tetrafluorosuccínico,

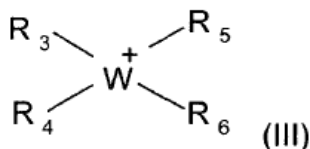
- ácido hexafluoroglutárico.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la sal del ácido

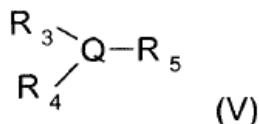
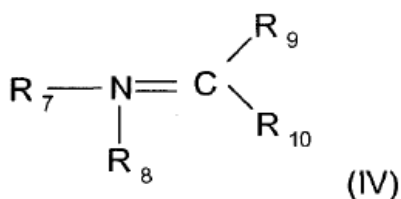
carboxílico es una sal de metal alcalino, preferiblemente el sodio o el potasio.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la sal del ácido carboxílico es una sal de metal alcalino del DFA, TFA o de sus mezclas.

5 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la sal de onio comprende un onio que responde a una de las siguientes fórmulas generales:



10



en dichas fórmulas:

15 - W representa N o P,

- Q representa S, S=O o C,

20 - R₃, R₄, R₅ y R₆, idénticos o diferentes, representan:

• un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 16 átomos de carbono y eventualmente sustituido con uno o más grupos o átomos de fenilo, hidroxilo, halógeno, nitro, alcoxilo o alcoxicarbonilo, teniendo los grupos alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono;

25 • un grupo alqueno, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono;

• un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, eventualmente sustituido con uno o más grupos o átomos de alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo, alcoxicarbonilo, teniendo el grupo alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, o halógeno;

30 • pudiendo dos de dichos grupos R₃ a R₆ formar juntos un grupo alqueno, alqueno, alqueno, lineal o ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono;

35 - R₇, R₈, R₉, R₁₀ son idénticos o diferentes y representan:

• un átomo de hidrógeno,

• un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

40 • pudiendo los grupos R₉ y R₁₀ formar juntos un grupo alqueno que contiene de 3 a 6 átomos de carbono;

• pudiendo los grupos R₈ y R₉ o R₈ y R₁₀ formar juntos un grupo alqueno, alqueno, alqueno, que contiene 3 ó 4 átomos de carbono y que constituye con el átomo de nitrógeno un heterociclo nitrogenado eventualmente sustituido y pudiendo eventualmente uno de los átomos de carbono reemplazarse por un átomo de nitrógeno eventualmente portador de un grupo R₁₁ que es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono.

45

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el onio es un ion amonio, fosfonio, imidazolinio o piridinio.
- 5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el anión de la sal de onio puede elegirse de los siguientes aniones: sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenofosfato, bromuro, cloruro.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la sal de onio es un bromuro, cloruro, hidrogenosulfato o hidrogenofosfato de tetrabutilamonio, de metiltri(n-butil)amonio, de N-metil-N,N,N-trioctilamonio, de trimetilfenilfosfonio, de tetrabutilfosfonio, de metiltri(n-butil)fosfonio, de metiltri(isobutil)fosfonio, de diisobutil-n-octilmetilfosfonio.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que la cantidad de sal de onio puesta en práctica es tal que la razón molar entre dicha sal de onio y el sustrato ácido varía entre 1 y 5, preferiblemente, entre 1,2 y 1,5.
- 15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que la temperatura a la que se pone en práctica el procedimiento de la invención se sitúa entre 10°C y 60°C, preferiblemente a temperatura ambiente.
- 20 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que se mezcla con agitación la disolución acuosa del sustrato, la sal de onio que puede estar en forma líquida o sólida.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que puede añadirse un disolvente orgánico en el que la sal de onio final es soluble.
- 25 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por el hecho de que el complejo obtenido está presente en la fase orgánica que puede separarse de la fase acuosa, preferiblemente mediante decantación.
- 30 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que se libera la función ácido del complejo obtenido en la fase orgánica, mediante tratamiento con la ayuda de un ácido, preferiblemente ácido clorhídrico, sulfúrico, sulfónico o nítrico.
- 35 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por el hecho de que se recupera dicho ácido de la fase orgánica mediante destilación o extracción con la ayuda de un disolvente adecuado.
17. Aplicación del procedimiento descrito en una de las reivindicaciones 1 a 16, para el tratamiento de mezclas que comprenden compuestos mono-, di- o polifluorados en particular efluentes acuosos que comprenden dichos compuestos fluorados.