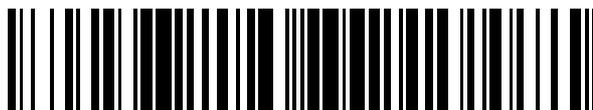


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 993**

51 Int. Cl.:

B01D 3/08 (2006.01)

B01D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014 PCT/EP2014/001911**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015 WO15022043**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14741524 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 3033155**

54 Título: **Aparato y procedimiento para la purificación al vacío**

30 Prioridad:

13.08.2013 EP 13004019

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

10.04.2018

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**STOESSEL, PHILIPP y
FUCHS, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 662 993 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

Aparato y procedimiento para la purificación al vacío

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación al vacío de compuestos químicos, así como a un aparato para llevar a cabo este procedimiento.

5 Los compuestos de gran valor orgánicos, organometálicos e inorgánicos se usan en aplicaciones de diferentes tipos. Así, por ejemplo los API («active pharmaceutical ingredients») son componentes activos para aplicaciones farmacéuticas. Otro campo de aplicación importante son las sustancias para aplicaciones electrónicas, en especial en el sector de la electrónica orgánica, en el que se utilizan fundamentalmente semiconductores orgánicos y conductores orgánicos. Así, en el sector de la electrónica orgánica cabe mencionar, por ejemplo, los dispositivos de
10 electroluminiscencia orgánicos (OLED, por sus siglas en inglés), las células fotovoltaicas orgánicas (O-SC, por sus siglas en inglés), los transistores de película delgada orgánicos (O-TFT, por sus siglas en inglés), los transistores de efecto de campo orgánicos (O-FET, por sus siglas en inglés), los circuitos integrados orgánicos (O-IC, por sus siglas en inglés), los fotodiodos orgánicos y los diodos láser orgánicos (O-Laser, por su denominación en inglés).

15 Todas estas aplicaciones tienen en común lo siguiente: por regla general se utilizan unas cantidades pequeñas de sustancia para conseguir los efectos deseados. Por otro lado, estas sustancias están sometidas a unas elevadas exigencias que exigen unos altos grados de pureza. Así, en el caso de los principios activos farmacéuticos es necesario conocer los componentes secundarios y obtener una cantidad (definida) lo más reducida posible de impurezas, p. ej. impurezas metálicas, para no obtener, además de los efectos deseados, efectos secundarios no deseados debidos a las impurezas. En el caso de los semiconductores orgánicos, muchas características dependen
20 precisamente de un contenido lo más reducido posible de impurezas en trazas. Así, propiedades como la conductividad, la movilidad del portador de carga o la vida útil operativa pueden modificarse por completo en varios órdenes de magnitud si están presentes impurezas en el intervalo de pocos ppm.

Una mínima cantidad de las sustancias utilizadas se obtienen directamente de la síntesis con la pureza suficiente. Generalmente se necesitan procedimientos depurificación laboriosos para conseguir el grado de pureza necesario o
25 especificado. Entre estos procedimientos está, por ejemplo, la recristalización (repetida), la extracción Soxhlet, la extracción en caliente continua, la filtración en columna y/o la cromatografía o también la fusión por zonas.

Ha dado buen resultado añadir al finalizar del procedimiento de purificación una sublimación o una destilación de sólido y, en caso necesario, repetirlo también varias veces para eliminar restos de disolvente e impurezas inorgánicas como sales o trazas metálicas, las cuales proceden de las etapas de acoplamiento catalítico o del
30 desgaste del matraz. Además, la separación de componentes también puede llevarse a cabo mediante sublimación o destilación fraccionadas. Este proceso de purificación final tiene una importancia crucial para los parámetros determinantes de los dispositivos electrónicos orgánicos tales como la procesabilidad, la eficiencia, el voltaje y la vida útil.

35 Por regla general, la sustancia a purificar que es sólida a temperatura ambiente pasa de estado sólido o líquido a fase gaseosa en un recipiente de almacenamiento (unidad de sublimación) al vacío y en la unidad de condensación vuelve a pasar a fase líquida o sólida.

Según el estado de la técnica se utilizan los siguientes procedimientos de sublimación o destilación de sólido para sustancias con un peso molecular en el intervalo de entre aproximadamente 400 g/mol y 2000 g/mol y temperaturas de sublimación o evaporación en el intervalo de entre aproximadamente 200 °C y 500 °C:

40 1) Sublimación convencional:

En la sublimación según el estado de la técnica la sustancia de sublimación se calienta en un recipiente al vacío mediante una fuente de calor y se condensa en forma de sublimado en un refrigerante. Se describen los montajes habituales, por ejemplo, en la obra Houben-Weyl, 4ª ed., Allgemeine Laborpraxis (Prácticas de laboratorio generales), volumen I/1 y I/2.

45 2) Sublimación con gas portador:

En la sublimación con gas portador se hace circular una corriente continua de gas a través de la sustancia de sublimación caliente a presión reducida. El sublimado se separa en una zona más fría. Se describen los montajes habituales, por ejemplo, en la obra Houben-Weyl, 4ª ed., Allgemeine Laborpraxis (Prácticas de laboratorio generales), volumen I/1 y I/2.

En el caso de estos dos procedimientos todavía existe la necesidad de mejorarlos como se describe a continuación:

- 1) La sublimación en un aparato de sublimación convencional empieza cuando se alcanza la temperatura de sublimación en la superficie entre la sustancia de sublimación y la superficie caliente. En este momento, no obstante, las moléculas que han pasado a fase gaseosa no se transportan hacia la zona de condensación puesto que la sustancia de sublimación que se encuentra encima de la zona de sublimación bloquea el camino. Entonces la sublimación solo tiene lugar en la zona periférica de la sustancia de sublimación, lo que provoca que la superficie disponible para la conversión en fase gaseosa sea muy pequeña. Esto conlleva tasas de sublimación muy bajas y poco satisfactorias a la práctica.
- 2) Es cierto que un aumento de la temperatura para aumentar las tasas de sublimación provoca la sublimación de toda la superficie de la sustancia de sublimación; sin embargo, el exceso necesario respecto a la temperatura de sublimación para conseguir tasas de sublimación apropiadas en la práctica es a menudo tan elevado, debido a una conductividad térmica de la sustancia muy reducida, que se produce una descomposición de la sustancia de sublimación. La descomposición tiene lugar normalmente en el lugar más caliente de la superficie entre la sustancia de sublimación y la superficie caliente. Entonces, a menudo allí se forma una capa de ceniza que actúa como capa aislante entre la superficie entre la sustancia de sublimación y la superficie caliente y, con ello, el aporte de calor a la sustancia a sublimar se dificulta aún más.
- 3) En la práctica, la sublimación en un aparato de sublimación con gas portador presenta problemas similares. También en este caso, debido a un mal aporte de calor y el gran exceso de temperatura respecto a la temperatura de sublimación necesaria, a menudo se observa la incineración de la sustancia. Además, a menudo las sustancias se reparten o propagan por una gran zona del aparato debido a la corriente de gas portador, cosa que dificulta mucho la toma de la sustancia sublimada. Asimismo, debido al uso de tubos de vidrio largos con, en parte, hasta 3 metros de longitud, los aparatos son muy complejos y poco manejables en la práctica, y son muy caros, por lo que es difícil un uso rentable de este procedimiento.

A causa de los problemas expuestos anteriormente, muchas de las sustancias que se usan normalmente en dispositivos de electroluminiscencia orgánicos, por ejemplo complejos organometálicos de Ir o Pt, como $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (tris(fenilisoquinolin)iridio(III)), o estirilaminas utilizadas como compuestos fluorescentes, sufren una descomposición parcial o completa en la sublimación con los procedimientos de sublimación convencionales descritos anteriormente. Lo mismo es válido para muchas otras sustancias que se utilizan en el sector de la electrónica orgánica. Tan solo unas pocas sustancias muy robustas pueden sublimarse con estos procedimientos con unas tasas de sublimación lo bastante elevadas sin descomponerse.

Uno de los procedimientos de purificación utilizado en la propia sublimación es la destilación de sólido: algunas sustancias que son sólidas a temperatura ambiente se funden antes de alcanzar tasas de sublimación o tasas de evaporación útiles en la práctica. Después de pasar a la fundición estas se incorporan a una destilación de sólido en la que la condensación puede producirse en estado líquido o sólido según la refrigeración de la unidad de condensación. La realización de la destilación de sólido en aparatos de sublimación convencionales presenta de nuevo deficiencias considerables. En este caso está claro que el aporte de calor a la fundición es mejor que en el caso de la sublimación de un sólido debido a la convección, pero aquí la superficie de evaporación, que corresponde a la superficie entre la fundición y la fase gaseosa, también es pequeña debido al diseño. En la práctica esto conlleva tasas de evaporación reducidas. Además, aparecen otros dos problemas: la sustancia fundida siempre contiene pequeñas cantidades, normalmente entre 0,0001 % y 1 %, de disolventes residuales líquidos procedentes del proceso de purificación previo de química húmeda. Estos se evaporan espontáneamente al fundir la sustancia orgánica y arrastran gotitas de fundición que contaminan el condensado que se condensa en el refrigerante.

Otro problema consiste en que el condensado, que a menudo condensa en forma de vidrio orgánico sobre el refrigerante, presenta una conductividad térmica muy reducida típica de los vidrios orgánicos. Como consecuencia, el calor de condensación ya no puede disiparse lo suficiente ya en grosores de capas de condensado pequeños de normalmente unos pocos milímetros, de modo que el condensado ya no se solidifica en el refrigerante sino que más bien se presenta en forma líquida y vuelve a caer desde el refrigerante en la fundición en forma de gotas. Este fenómeno limita la cantidad de sustancia que se procesa en los típicos aparatos de sublimación convencional a aproximadamente 50 g, puesto que el estrés térmico a tasas de evaporación en el rango de 10 g/l ya es tan elevado que se produce una descomposición considerable.

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proponer mejoras técnicas para esto. En particular, es de desear un procedimiento en el que puedan purificarse o sublimarse cantidades más grandes de sustancia en un tiempo más reducido y con una menor descomposición. Tan solo mediante la preparación de un procedimiento de este tipo es posible desde un punto de vista práctico la sublimación a escala industrial. Asimismo, el objetivo de la presente invención es proponer una mejora técnica para la sublimación de sustancias sensibles a la temperatura.

Sorprendentemente se ha descubierto que se pueden llevar a cabo procedimientos de sublimación más eficientes y con una descomposición considerablemente más reducida o completamente sin descomposición si la sustancia de sublimación se sublima a un elevado vacío, es decir a un vacío de por lo general $< 10^{-3}$ mbar en un recipiente giratorio, donde el aparato de sublimación presenta un acoplamiento hermético al vacío el cual se selecciona entre una unión rotatoria sellada con un ferrofluido o una junta mecánica doble o triple. Para algunas sustancias, como las que se utilizan, por ejemplo, en dispositivos de electroluminiscencia orgánicos, en realidad tan solo es posible la sublimación mediante un procedimiento de este tipo, mientras que en los procedimientos de sublimación convencionales estas sustancias se descomponen completamente.

Por lo tanto, este procedimiento y un aparato para llevar a cabo este procedimiento son objetivos de la presente invención.

A partir del estado de la técnica se conocen procedimientos de sublimación y destilación en los que la sustancia a sublimar o destilar se encuentra en un recipiente giratorio:

En el documento L. C. Craig y col. (*Anal. Chem.* **1950**, 22, 1462) se describe un procedimiento de destilación para separar disolventes de una solución diluida. Este procedimiento consiste en que un matraz que se calienta en un baño de maría, en el que se ha introducido la solución, y un matraz de recogida, en el que se recoge el disolvente destilado, se hacen girar mediante un motor. Además, el aparato está conectado a una bomba de vacío. El acoplamiento del matraz giratorio con la unión estacionaria de la bomba de vacío se realiza a través de una junta esmerilada esférica bien engrasada con grasa para esmerilados. Sin embargo, este procedimiento no es adecuado para trabajar en condiciones de alto vacío, puesto que el disolvente destilado disuelve la grasa para esmerilados de la junta esmerilada esférica giratoria. Con ello, en el caso de un funcionamiento prolongado, como el que se tiene lugar, en particular, en la producción a gran escala, el aparato pierde el sellado hermético, lo que a su vez impide el uso de un alto vacío. Además, el producto purificado contiene impurezas de la grasa para esmerilados, lo cual no es deseable para la síntesis de compuestos de alta pureza. Por lo tanto, este procedimiento no se impuso técnicamente y, por consiguiente, ha sido sustituido por otros procedimientos.

Como perfeccionamiento, cabe destacar la separación de disolventes con un evaporador rotatorio (p. ej. CH 412800). En los evaporadores rotatorios normalmente se utiliza una junta de eje autosellante, en particular una junta labial, para el sellado hermético entre el elemento rotatorio y el estático. Sin embargo, estas juntas cierran herméticamente solo hasta un intervalo de vacío de aproximadamente 1 mbar y, por consiguiente, no son adecuadas para procedimientos a alto vacío.

Además, el documento DE 10038986 A 1 revela un evaporador rotatorio. Otro procedimiento para purificar en particular cantidades más pequeñas de compuestos orgánicos es la destilación o sublimación en tubo redondo (p. ej. Houben-Weyl, 4^o ed., Allgemeine Laborpraxis, volumen I/1 y I/2). En este caso, los compuestos se destilan o subliman al vacío desde un matraz giratorio calentado hacia un matraz giratorio no calentado, utilizándose normalmente también como junta entre los elementos rotatorios y estáticos una junta labial como en el evaporador rotatorio. Por lo tanto, estos aparatos no son adecuados para procedimientos a gran escala con alto vacío. En el caso de aparatos muy pequeños, pero que no son adecuados para procedimientos de purificación a escala industrial, en caso necesario es posible un vacío mejor que 1 mbar mediante la elevada potencia de aspiración de la bomba de vacío en el pequeño volumen del aparato y la reducida tasa de pérdida de vacío. Sin embargo, el escalado de este equipo no es posible para la producción a alto vacío. Por consiguiente, este equipo no se utiliza para la sublimación a escala industrial.

Es objeto de la invención un procedimiento para la purificación a temperatura ambiente de sustancias químicas sólidas (la sustancia a sublimar, en adelante sustancia de sublimación) en el que la sustancia se calienta al vacío, pasa a la fase gaseosa y a continuación se condensa, donde el recipiente que contiene la sustancia de sublimación rota durante el proceso, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en un aparato que entre la pieza rotatoria y la pieza estática presenta un acoplamiento rotatorio, el cual se selecciona entre una unión rotatoria sellada con un ferrofluido o una junta mecánica doble o triple, estando la unidad de sublimación y la unidad de condensación envueltas por un tubo y aplicándose vacío al tubo circundante.

Un acoplamiento rotatorio es un acoplamiento de un eje rotatorio con un componente estático.

Con el procedimiento según la invención, la sustancia de sublimación puede pasar del estado sólido o de la fundición a la fase gaseosa. Del mismo modo, puede producirse la condensación a la fase sólida o líquida, preferentemente a la fase sólida. Se entiende como sublimación propiamente dicha la transformación sólido \rightarrow gaseoso \rightarrow sólido. Se entiende como destilación de sólido en el sentido de esta invención la transformación sólido (a temperatura ambiente) \rightarrow líquido (a temperatura elevada) \rightarrow gaseoso \rightarrow sólido o líquido (según la temperatura de refrigeración). Por consiguiente, la destilación de sólido también se produce a partir de la fundición. El

procedimiento según la invención se refiere, o bien a la sublimación, o bien a la destilación de sólido. En adelante ambos procedimientos se denominarán, en el sentido de la invención, sublimación.

5 Las sustancias orgánicas, organometálicas o inorgánicas que pueden utilizarse para el procedimiento según la invención en principio no están limitadas, ya que en general el procedimiento es adecuado para todos los compuestos que puedan evaporarse en un determinado intervalo de presión y temperatura. Puesto que el presente procedimiento consigue una calidad de pureza especial, la aplicación, como se ha descrito al principio, es adecuada para materiales de gran valor como, por ejemplo, principios activos biológicos o farmacéuticos o sustancias para aplicaciones electrónicas orgánicas, sobre todo semiconductores orgánicos.

10 Las sustancias químicas pueden ser orgánicas, organometálicas o inorgánicas. Se entiende por compuesto orgánico en el sentido de esta invención un compuesto que al menos presenta un átomo de carbono, preferentemente varios átomos de carbono, y que no entra en la siguiente definición de compuesto organometálico. Preferentemente el compuesto orgánico está compuesto principalmente de carbono, hidrógeno, deuterio, nitrógeno, oxígeno, silicio, flúor, cloro, bromo, yodo, boro, fósforo y azufre. También los compuestos cuyos carbonos están unidos a no metales entran en esta definición de compuestos orgánicos. Se entiende por compuesto organometálico en el sentido de esta invención un compuesto en el que al menos un ligando orgánico está coordinado a un metal, en el que la coordinación se realiza a través de carbono o de otro átomo coordinante y en el que «ligando orgánico» significa que el ligando presenta al menos un átomo de carbono. Se entiende por compuesto inorgánico en el sentido de esta invención, o bien un compuesto metálico que no entra en la definición anterior de compuesto organometálico, o bien un compuesto molecular inorgánico que no contiene ningún metal.

20 Algunos ejemplos de clases de principios activos farmacéuticos que pueden utilizarse para el procedimiento según la invención son sobre todo aquellas que presentan una estabilidad térmica adecuada. Este tipo de sustancias se describen en general, por ejemplo, en «Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie» (Libro de texto de farmacología y toxicología) (E. Mutschler y col., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart **2003**), «Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie» (Farmacología y toxicología general y especializada) (K. Aktories y col.) y en «Deutschen Arzneibuch 2004» (Farmacopea alemana 2004). Por regla general, una estabilidad térmica elevada va acompañada de una proporción relativamente elevada de elementos estructurales aromáticos o heteroaromáticos. Estos se encuentran, por ejemplo, en principios activos que se basan en los elementos estructurales de benzodiazepinas, dibenzoazepinas, anfetaminas, metadonas, preparados de ácido fórmico y propiónico sustituidos con heteroarilo o arilo, preparados de alcaloides, sustancias basadas en isoquinolina, sustancias basadas en estilbeno o difenilmetano.

35 En general, los semiconductores orgánicos típicos que pueden utilizarse para el procedimiento según la invención se basan en sistemas conjugados ampliados cíclicos, lineales o ramificados, en particular, unidades aromáticas o heteroaromáticas, pero también sistemas conjugados lineales, por ejemplo, derivados de estilbeno o tolano. Aquí también entran multitud de complejos organometálicos, tanto de metales de los grupos principales (p. ej., complejos de Al o Be) como de metales de transición (p. ej., complejos de cobre, platino e iridio). Este tipo de sustancias se describen en general por ejemplo en «Special Issue on Organic Semiconductors and Devices, Part B» (*J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, 41). Son clases estructurales típicas, por ejemplo, los oligoarilenos u oligoheteroarilenos lineales o ramificados, derivados de espirobifluoreno, derivados de indenofluoreno, derivados de indenocarbazol, derivados de indolocarbazol, derivados de triarilamina, compuestos aromáticos condensados ampliados (p. ej., derivados de antraceno, naftaceno o pentaceno), grafeno, derivados de estilbeno sustituidos y derivados de oligoetilbeno (p. ej., bis(diarilamino)-bisestiril-arileno), complejos de aluminio, cinc, berilio basados en hidroxiquinolona y complejos de iridio y platino ortometálicos como se describen, por ejemplo, en los documentos WO 05/033244, WO 04/081017 o WO 06/061182. Además, el procedimiento según la invención también puede utilizarse para precursores que posteriormente se continúen transformando para obtener semiconductores orgánicos, por ejemplo, para la sublimación de monómeros que posteriormente se transformen en polímeros semiconductores.

50 En general, el procedimiento según la invención puede utilizarse para todos los compuestos que puedan sublimarse según el estado de la técnica. Entonces, que se pueda sublimar en el sentido de la presente invención se refiere a un compuesto que puede evaporarse en el intervalo de temperatura utilizado y en el intervalo de presión usado sin ninguna o sin apenas descomposición. Los intervalos de temperatura y presión preferidos se describen más adelante. La sublimación sin apenas descomposición en el sentido de la presente invención significa que al menos un 90 %, preferentemente al menos un 99 %, del compuesto puede sublimarse sin descomponerse.

55 El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para la purificación de compuestos orgánicos y organometálicos que presentan un peso molecular en el intervalo entre 300 y 5000 g/mol, preferentemente entre 400 y 2500 g/mol, en especial en el intervalo entre 450 y 1500 g/mol. Respecto a esto, se trata preferentemente de compuestos orgánicos u organometálicos definidos.

En el procedimiento según la invención, la sustancia de sublimación se calienta en la unidad de sublimación (2) al vacío en el horno (1) y pasa a la fase gaseosa, rotando la unidad de sublimación durante el proceso de sublimación. Así, la velocidad de rotación se encuentra preferentemente en el intervalo entre 0,5 y 100 min⁻¹, en especial en el intervalo entre 1 y 20 min⁻¹, muy en especial en el intervalo entre 1,5 y 10 min⁻¹, en particular en el intervalo entre 2 y 5 min⁻¹. Así, la rotación habitualmente se pone en marcha después de aumentar la temperatura, pero también puede ponerse en marcha justo antes de calentar. Así, la temperatura se ajusta hasta por encima de la temperatura de sublimación o de evaporación determinada a la presión correspondiente para poder alcanzar una tasa de evaporación útil desde el punto de vista técnico. En general, es preferible que la tasa de evaporación sea lo más elevada posible. Una tasa de evaporación útil desde el punto de vista técnico se encuentra, según la aplicación y según la clase de sustancia activa, en el intervalo de entre 10 y 1000 g/h. Según la clase de compuesto, también puede ser útil técnicamente una tasa de evaporación en el intervalo de entre 1 y 10 g/h. Esto es útil en particular en el caso de compuestos organometálicos, como los que se utilizan para los componentes semiconductores orgánicos, puesto que a menudo es difícil sublimar estos compuestos sin descomponerlos. Así, la evaporación, como se ha descrito anteriormente, ocurre o bien a partir de la sustancia sólida, o bien a partir de la fundición.

La temperatura de sublimación o de evaporación de los compuestos se encuentra así, a una presión en el intervalo entre 10⁻³ y 10⁻⁶ mbar, a menudo por encima de 200 °C y con frecuencia también por encima de 250 °C. Esto se aplica en particular para los semiconductores orgánicos, como los que se utilizan normalmente en dispositivos electrónicos.

La sustancia de sublimación pasa a la fase gaseosa preferentemente a una temperatura en el intervalo entre 200 °C y 500 °C, en especial en el intervalo entre 250 °C y 450 °C, muy en especial en el intervalo entre 250 °C y 400 °C. Así, la temperatura de sublimación depende de la sustancia, siendo la temperatura de sublimación lo más reducida posible y, por lo tanto, siendo el vacío el mejor posible para evitar la descomposición térmica.

El vacío utilizado se encuentra normalmente en el intervalo de menos de 10⁻³ hasta 10⁻⁸ mbar, preferentemente en el intervalo de menos de 10⁻³ hasta 10⁻⁷ mbar, en especial en el intervalo de 10⁻⁴ hasta 10⁻⁶ mbar. Estos valores son válidos en particular para procedimientos que se llevan a cabo sin entrada de gas portador. Los intervalos de presión utilizados se consiguen preferentemente mediante un sistema de bombas de vacío multietapa.

En una forma de realización de la invención, el procedimiento se lleva a cabo en forma de sublimación fraccionada, esto significa que se recogen varias fracciones de la sustancia sublimada. Una sublimación fraccionada de este tipo también puede utilizarse para la separación de mezclas, por ejemplo, para la separación de mezclas de estereoisómeros.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente a un vacío dinámico. Por lo tanto, el aparato está conectado constantemente con el sistema de bombas de vacío durante la realización de procedimiento. En comparación con el vacío estático, esto presenta la ventaja de que así puede obtenerse un vacío mejor.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el procedimiento se lleva a cabo con el uso de un gas portador inerte. Cuando se utiliza un gas portador, el procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente a un intervalo de presión entre 10⁻¹ y 10⁻⁴ mbar. Con ello puede acelerarse la conversión a la fase gaseosa. De este modo es posible reducir la temperatura de evaporación/sublimación efectiva en el caso de sustancias sensibles para evitar la descomposición. Como alternativa, se puede conseguir una tasa de sublimación mayor a la misma temperatura. En general, se pueden utilizar como gas portador gases inertes, por ejemplo nitrógeno, helio, argón, criptón, xenón o hexafluoruro de azufre. Cuando el aparato presenta una trampa de refrigeración, debería utilizarse, no obstante, un gas portador que no condense en la trampa de refrigeración y bloquee con ello la trampa de refrigeración. Si la trampa de refrigeración se utiliza a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), es adecuado como gas portador, en particular, el helio.

En otra forma de realización de la invención, el procedimiento se lleva a cabo de forma semicontinua. Para esto, se introduce una nueva sustancia de sublimación preferentemente en la fundición de la unidad de sublimación. Esto tiene la ventaja de que siempre hay poca sustancia de sublimación en la unidad de sublimación, cosa que implica, por lo tanto, solo un estrés de temperatura reducido para la sustancia.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente de la siguiente manera: En la unidad de sublimación se introduce la sustancia de sublimación, que ya debería estar bien seca. Se cierra el aparato y se aplica vacío. En una forma de realización de la invención, primero se calienta sin rotación y la rotación se pone en marcha tan solo cuando se alcanza la verdadera temperatura de sublimación o justo antes de alcanzarla. Con esto se puede evitar que se levante polvo de la sustancia a sublimar, o al menos se puede reducir. Esto es válido en especial si el material se evapora a partir de la fundición. Así, es preferible que al calentar no se caliente directamente hasta la temperatura de sublimación, sino que se aumente la temperatura gradualmente para que al principio, a una temperatura baja, se elimine del producto el disolvente restante que generalmente todavía está

presente. En particular, para la sublimación a gran escala es útil determinar primero la temperatura de sublimación adecuada a menor escala. Cuando la sustancia de sublimación está fundida o, en el caso de una sublimación a partir del estado sólido, cuando se alcanza la temperatura de sublimación o cuando se está a punto de alcanzarla, se pone en marcha la rotación. Una vez terminada la sublimación, se recoge la sustancia sublimada de la unidad o unidades de condensación.

Asimismo, es un objetivo de la presente invención un aparato para realizar el procedimiento según la invención. El aparato según la invención se muestra esquemáticamente en la Figura 5.

Otro objetivo de la invención es, por lo tanto, un aparato para la sublimación de compuestos químicos que incluye un horno (1), una unidad de sublimación (2), una unidad de condensación (3), que está en contacto con la unidad de sublimación, un motor de rotación (4) para la rotación de la unidad de sublimación y la de condensación y una bomba de vacío o un sistema de bombas de vacío (6) caracterizado por que el aparato presenta entre la parte rotatoria y la parte estacionaria un acoplamiento rotatorio (5), el cual se selecciona entre una unión rotatoria sellada con un ferrofluido o una junta mecánica doble o triple, estando la unidad de sublimación y la unidad de condensación envueltas por un tubo y aplicándose vacío al tubo circundante (14).

A continuación se describe con detalle el aparato en el que puede llevarse a cabo el procedimiento:

El horno (1) de la Figura 1 se proyecta de modo que envuelva tanto la unidad de sublimación (2) como la unidad de condensación (3). Para esto es necesario que el horno presente zonas de temperatura diferenciadas, siendo la temperatura de la unidad de sublimación mayor que la de la unidad de condensación. En una forma de realización alternativa, el horno (1) también puede rodear solo la unidad de sublimación (2), mientras que la unidad de condensación (3) está dispuesta fuera del horno.

En general, para el horno (1) entran en consideración todos los métodos de calentamiento como se utilizan según el estado de la técnica. El calentamiento puede producirse indirectamente (la pared/camisa del recipiente se calienta, por ejemplo, mediante aire caliente, baño caliente, camisa de calefacción, calor de radiación, etc.) o también directamente (por ejemplo mediante acoplamiento IR o microondas). También es posible que la sustancia de sublimación se mezcle con partículas (esferas) metálicas y calentar estas partículas metálicas mediante inducción. En una forma de realización preferida, el calentamiento se realiza mediante calentamiento indirecto, preferentemente mediante gas caliente, de modo que se trata preferentemente de un horno de aire caliente. Este método ofrece la ventaja de que un horno de aire caliente se calienta rápidamente debido a su baja capacidad térmica y una vez terminado el proceso de purificación puede volverse a enfriar rápidamente. Además, este método ofrece una gran seguridad debido a la ausencia de fuentes de ignición. También es posible un proceso de enfriamiento activo mediante la entrada de aire a temperatura ambiente. Es preferible, cuando se selecciona un horno, que pueda ajustarse la temperatura deseada selectivamente y regularse de forma controlada. De esta forma se reduce el estrés térmico de las sustancias parcialmente sensibles a la temperatura y disminuye la descomposición de las sustancias. Es preferible que la temperatura se determine en distintos puntos del horno para poder controlar de forma exacta el proceso.

En una forma de realización de la invención preferida, el horno (1) puede subdividirse en distintas zonas de calor, en cada una de las cuales puede ajustarse la temperatura selectivamente, es decir, el horno está hecho preferentemente para que sea posible ajustar la temperatura en cada una de las zonas. Esto es posible en particular en el caso de hornos de radiación y hornos de aire caliente. Así, pueden utilizarse, por ejemplo, varias fuentes de radiación o de aire caliente y aislar, o al menos apantallar, térmicamente las zonas de calor individuales del horno unas de otras. Esto se representa esquemáticamente en la Figura 4, en la que del (1) al (6) tienen los mismos significados que los descritos en la Figura 1. De (1a) a (1d) representan fuentes de calor individuales, en las que es válido para las temperaturas: $T_{(1a)} > T_{(1b)} > T_{(1c)} > T_{(1d)}$. (1e) representa el apantallamiento térmico de las zonas de calor.

Por lo tanto, esto puede presentar ventajas, ya que de este modo también puede incorporarse la unidad de condensación en el horno y así, mediante las distintas zonas de temperatura del horno, es posible una sublimación fraccionada y, con ello, otra purificación adicional del material.

En una forma de realización preferida de la invención, cuando se utiliza una fuente de aire caliente, el aire caliente no se dirige directamente hacia la unidad de sublimación con el fin de evitar un sobrecalentamiento de la pared del recipiente y el riesgo inherente a esto de descomposición térmica de la sustancia de sublimación. En lugar de eso, el aire caliente se desvía preferentemente entre la fuente de aire caliente y la unidad de sublimación, por ejemplo mediante la colocación entre medias de una chapa (deflector, chapa deflectora) o un tejido metálico, mediante aspas de ventilador giratorias o algún otro dispositivo de desviación adecuado. Con esto se puede conseguir el calentamiento homogéneo de toda la unidad de sublimación.

La unidad de sublimación (2) es la unidad en la que se introduce la sustancia de sublimación y desde la cual se evapora la sustancia de sublimación, mientras que la unidad de condensación (3) es aquella unidad en la que condensa la sustancia sublimada. Así, la unidad de condensación puede constar de uno o varios recipientes.

A continuación se describen con más precisión la unidad de sublimación (2) y la unidad de condensación (3).

- 5 En una forma de realización, la unidad de sublimación (2) está unida herméticamente al vacío con la unidad de condensación (3), por ejemplo, mediante una brida, y el vacío se aplica directamente en la unidad de sublimación y en la de condensación. Esto corresponde a la representación esquemática de la Figura 1.

10 En la forma de realización de la invención, la unidad de sublimación (2) y la unidad de condensación (3) están envueltas por un tubo, por ejemplo un tubo de vidrio, y el vacío se aplica al tubo de vidrio circundante. Este tubo está unido al resto del aparato, por ejemplo, mediante una junta esmerilada o una brida plana de vidrio. La unidad de sublimación y la de condensación se insertan en el tubo circundante. Esta forma de realización ha demostrado ser ventajosa, ya que resulta más sencilla para la carga del aparato con la sustancia de sublimación y la recogida de la sustancia sublimada. Además, para esta forma de realización es suficiente que el tubo circundante presente una estabilidad al vacío suficiente, mientras que las unidades de sublimación y de condensación no deben satisfacer este requisito. Esta forma de realización se representa esquemáticamente en la Figura 5, presentando las unidades de la (1) a la (6) el mismo significado que se ha descrito para la Figura 1 y (14) representa el tubo que envuelve la unidad de sublimación y la de condensación. En esta forma de realización de la invención, la unidad de sublimación (2) y la unidad de condensación (3) normalmente no están unidas entre sí herméticamente al vacío, sino que se colocan una junto a la otra o se insertan una en la otra sueltas.

20 En un principio la unidad de sublimación (2) no está limitada. Así que son adecuados, por ejemplo, recipientes de vidrio, recipientes de cerámica, recipientes de corindón, nitruro de boro o grafito, así como recipientes de distintas variedades de acero o metal. El grafito presenta la ventaja de que también puede calentarse por inducción. En una forma de realización preferida de la invención se utilizan recipientes de vidrio. Preferentemente se utiliza vidrio de cuarzo o vidrio Duran (borosilicato 3.3).

25 La geometría del recipiente puede ser de distintos tipos (Figura 6 y 7). Así son posibles esferas, recipientes cilíndricos, así como tubos y otras formas curvadas. En una forma de realización preferida de la invención se utiliza como unidad de sublimación un recipiente cilíndrico con fondo redondo o curvado hacia fuera. Esta forma de recipiente ha resultado ser especialmente adecuada, ya que en relación al volumen presenta una mayor superficie que un matraz redondo.

30 En una forma de realización de la invención, el aparato está dispuesto en horizontal con la unidad de sublimación y la de condensación. En otra forma de realización de la invención, el aparato completo y, con ello, también la unidad de sublimación y la de condensación, están inclinados respecto a la posición horizontal, preferentemente con un ángulo de entre 1 y 10° y la unidad de sublimación está dispuesta más abajo que la unidad de condensación. Esta inclinación del aparato presenta la ventaja de que la unidad de sublimación puede contener mayores cantidades de sustancia y, por lo tanto, el mismo aparato es adecuado para la sublimación de cantidades más grandes. No se deriva ningún inconveniente de la inclinación del aparato, ya que la sustancia sublimada en la unidad de condensación generalmente precipita en forma sólida como vidrio o condensa en forma líquida y, por lo tanto, presenta una densidad mayor que la sustancia de sublimación, la cual normalmente se introduce en la unidad de sublimación en forma de polvo.

40 En la unidad de sublimación (2) se pueden añadir adicionalmente medios de molienda para la sustancia de sublimación. Estos provocan un mejor entremezclado de la sustancia y, con ello, una distribución de la temperatura más homogénea y unas tasas de sublimación mejores. Asimismo, provocan una trituración de la sustancia de sublimación, por ejemplo mediante la molienda de cristales. De esta manera se obtiene una mayor superficie de la sustancia de sublimación, lo que a su vez provoca una sublimación más rápida. Como medios de molienda se utilizan preferentemente esferas o cuerpos aproximadamente esféricos. Estos presentan preferentemente un diámetro de entre 1 y 10 mm, en especial de entre 2 y 6 mm, habiendo demostrado ser especialmente adecuadas las mezclas de esferas con diámetros distintos. Los materiales preferidos para los medios de molienda se seleccionan de entre vidrio o metal, en especial de entre vidrio de cuarzo o vidrio Duran. Se prefieren en especial los medios de molienda seleccionados del mismo material que el del aparato de sublimación.

50 La sustancia evaporada se condensa en la unidad de condensación (3) en una zona menos caliente dentro del horno o también fuera del horno. La unidad de condensación gira generalmente a la misma velocidad que la unidad de sublimación. La unidad de condensación (3) puede estar unida firmemente con la unidad de sublimación (2) (Figura 6). La unidad de sublimación (2) y la unidad de condensación (3) también pueden estar unidas una con la otra, por ejemplo, mediante una brida, estando sellada la misma, a causa de la elevada exigencia de temperatura,

con una junta termoestable, por ejemplo con una junta Kalrez, una junta de oro o una junta de grafito. Preferentemente, la unión entre la unidad de sublimación (2) y la unidad de condensación (3) se calienta para que no sublime nada de sustancia en esta zona y para poder bloquear la unión más ajustada entre ambos recipientes. En una forma de realización preferida de la invención, no obstante, la unidad de condensación no está unida firmemente con la unidad de sublimación (Figura 7), como se ha descrito anteriormente. Esto facilita la recogida del producto sublimado, así como la limpieza de la unidad de sublimación y la de condensación. Como se ha descrito anteriormente, es preferible que la unidad de sublimación y la de condensación se introduzcan en un tubo en el que entonces se aplica el vacío.

La unidad de condensación (3) puede ser de distintos materiales, por ejemplo de vidrio, metal o cerámica, así como también de superficies con energías superficiales reducidas, en particular con energías superficiales inferiores a 70 mN/m, por ejemplo PTFE, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 102005038211, siendo válida la misma definición para energía superficial que la que se describe ahí. Igualmente, es adecuada una unidad de condensación de vidrio, metal o cerámica que esté recubierta con un material con energía superficial reducida, por ejemplo PTFE. En una forma de realización preferida de la invención, la unidad de condensación es de vidrio. Esto tiene la ventaja de que puede seguirse el proceso de sublimación y de condensación a través de la transparencia del aparato. También es posible construir la unidad de condensación de más de un material correspondiente. Esto puede conseguirse en términos de un material composite, así como en términos de un recubrimiento.

Para la unidad de condensación (3) entran en consideración distintas geometrías de recipiente, por ejemplo, las mismas que se han descrito anteriormente para la unidad de sublimación, como las unidades cilíndricas o esféricas. La geometría preferida de la unidad de condensación también depende de si la sustancia sublimada condensa en estado sólido o líquido.

Cuando la sustancia sublimada condensa en estado líquido, la unidad de condensación es preferentemente cilíndrica o esférica, en particular cilíndrica, presentando en ambos extremos un estrechamiento y una abertura en la que por un lado se une de forma suelta o mediante una junta con la unidad de sublimación y por el otro lado, dado el caso, con la siguiente unidad de condensación, en caso de estar presentes varias unidades de condensación, o con dos unidades de condensación, en caso de estar presentes varias unidades de condensación. Esto se representa esquemáticamente en la Figura 6 A. Si se enfría más, la sustancia condensada en estado líquido se solidifica, precipitando la sustancia sólida en forma de un vidrio. Cuando se solidifica, a menudo la sustancia en forma de vidrio también se suelta directamente de la unidad de condensación y así, una vez terminada la sublimación, puede recogerse fácilmente. En caso de que la sustancia sublimada no se suelte por sí sola, una vez terminada la sublimación, se suelta mecánicamente de la unidad de condensación, por ejemplo rascando.

Cuando la sustancia sublimada condensa directamente en estado sólido, igualmente puede utilizarse la unidad de condensación descrita anteriormente. Asimismo, para la unidad de condensación en la condensación en estado sólido han demostrado ser adecuadas las unidades cilíndricas que presentan un disco dentro del anillo cilíndrico en el que puede ocurrir la condensación de la sustancia sublimada. Esto se representa esquemáticamente en proyección horizontal en la Figura 6 B y en vista lateral en la Figura 6 C para una unidad de condensación en cada caso. Así, (3a) representa el anillo cilíndrico exterior, (3b) el disco en el que tiene lugar la condensación y (3c) las uniones que estabilizan el disco dentro del anillo cilíndrico. Para la sublimación fraccionada, pueden colocarse varias de estas unidades unas junto a las otras, de modo que haya varias de tales unidades de condensación que puedan calentarse a temperaturas distintas. La recogida de la sustancia sublimada tras terminar la sublimación se realiza normalmente mecánicamente, por ejemplo rascando.

Así, la unidad de condensación (3) se opera a una temperatura que se encuentra lo suficientemente por debajo de la temperatura de sublimación o de evaporación (a una determinada presión) para posibilitar una condensación satisfactoria. Así puede producirse la condensación en estado líquido o sólido. En el caso de dispositivos de sublimación más pequeños y de tasas de sublimación bajas, ya puede ser suficiente una refrigeración con aire o una refrigeración mediante una corriente de gas, por ejemplo una corriente de aire o de nitrógeno. Sin embargo, también puede ser útil llevar la unidad de condensación completa o parcialmente a una temperatura baja (constante), por ejemplo mediante refrigeración con agua. En particular, las unidades de condensación esféricas presentan la ventaja de que pueden enfriarse fácilmente mediante inmersión en un baño frío, por ejemplo un baño de agua o de hielo. Mediante la rotación de la unidad se enfría así homogéneamente toda la unidad. Preferentemente, la temperatura de refrigeración se selecciona de modo que el sublimado se obtenga en estado vítreo. Esto se consigue mediante refrigeración por debajo de la temperatura de transición vítreo. De este modo, el sublimado puede recogerse del aparato más fácilmente. En general, no obstante, la refrigeración activa de la unidad de condensación no es necesaria.

Según la especificación del producto, como se ha descrito anteriormente, puede ser útil o necesario, utilizar varias unidades de condensación en lugar de una unidad de condensación, por ejemplo varias esferas o cilindros colocados unos detrás de otros o varias unidades de condensación detalladas anteriormente, las cuales pueden

ajustarse a temperaturas distintas para que, de este modo, también se pueda conseguir una purificación adicional mediante la separación de impurezas que también se evaporan. Igualmente, de este modo, puede hacerse posible la separación de mezclas de productos que, de lo contrario, serían muy difíciles de separar, por ejemplo la separación de estereoisómeros de un producto. Así, por ejemplo, se hace posible la separación de diastereómeros, p. ej., atropoisómeros de un compuesto mediante este procedimiento, mientras que la separación mediante procedimientos según el estado de la técnica, por ejemplo, mediante sublimación según el estado de la técnica, no daría en este caso ningún resultado satisfactorio.

El acoplamiento rotatorio (5) se trata, según la invención, de una unión rotatoria sellada con un ferrofluido o una junta mecánica doble o triple.

La rotación de la unidad de evaporación/sublimación puede realizarse, por ejemplo, de modo que la unidad de evaporación/sublimación se monte sobre un eje hueco de metal o vidrio. Este eje hueco se acciona a través de una correa dentada mediante un motor regulable. Así, el número de revoluciones respectivo puede regularse y controlarse.

En la Figura 1 se ilustra, además, el motor de rotación (4) y el acoplamiento rotatorio (5) como elementos separados. En una forma de realización alternativa de la invención, el motor de rotación también puede estar integrado en el acoplamiento rotatorio de modo que así se trata de una única unidad. En particular para la unión rotatoria sellada con un ferrofluido, este tipo de combinación de motor de rotación y acoplamiento rotatorio se puede obtener de forma comercial.

Puesto que el procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente a un intervalo de presión de hasta 10^{-7} mbar, el acoplamiento rotatorio debe cumplir unos requisitos correspondientes. Según la invención se utiliza una junta mecánica doble o triple (p. ej., US 6976681) o una unión rotatoria sellada con un ferrofluido. En general, estos acoplamientos rotatorios ya se conocen a partir del estado de la técnica y son comerciales. Puesto que mediante la rotación del acoplamiento se produce calor, puede ser preferible, en particular en aparatos de sublimación grandes, refrigerar el acoplamiento. La refrigeración puede realizarse, por ejemplo, mediante una corriente de gas o mediante agua.

Los intervalos de presión necesaria se consiguen, preferentemente, mediante un sistema de bombas de vacío multietapa (6), preferentemente mediante un sistema de bombas de vacío de dos etapas. Así, una bomba auxiliar con una potencia de aspiración de 5 - 50 m³/h, por ejemplo una bomba de aceite, una bomba de espiral en seco, una bomba de paletas rotativas o una bomba Roots, consigue un prevacío en el intervalo de aproximadamente entre 5×10^{-2} y 5×10^{-1} mbar. Conectada a esta hay una bomba de alto vacío, por ejemplo una bomba turbomolecular o una bomba difusora de aceite, con la que se puede conseguir un vacío correspondiente en el intervalo deseado. Puede ser útil incorporar una trampa de refrigeración o un deflector entre la bomba de vacío y el propio aparato de sublimación en el que condensen los restos de disolvente y de otros productos secundarios volátiles contenidos en la sustancia de sublimación. Con esto puede reducirse aún más la presión. La trampa de refrigeración o el deflector sirven además para proteger la bomba de vacío y para evitar la retrodifusión de componentes de la bomba, tal como el aceite, hacia el aparato. La combinación de una bomba de espiral con una bomba turbomolecular ofrece la ventaja de que con esto puede conseguirse un vacío absolutamente libre de aceite. Por lo tanto, esta combinación es preferible. Asimismo, el aparato puede presentar un manómetro para medir la presión del aparato. Esto también puede ser útil para seguir y controlar el proceso de sublimación, porque se muestra el comienzo de la sublimación a través de una leve subida de la presión y el final de la sublimación a través de un nuevo descenso de la presión.

El aparato también puede presentar otros elementos que no son forzosamente imprescindibles, pero cuya presencia puede ser útil. Así, por ejemplo, la presencia de un termómetro y/o un manómetro es útil para controlar el proceso de sublimación. Para aparatos grandes y, por lo tanto, pesados, también puede ser útil o necesario que la unidad de sublimación se apunte en su extremo cerrado mediante un cojinete giratorio. También puede ser útil el uso de un sistema de control del proceso.

Un aparato para llevar a cabo una sublimación con gas portador necesita elementos adicionales, por ejemplo una alimentación de gas inerte, como se muestra en la Figura 2. Los componentes del (1) al (6) del aparato de la Figura 2 tienen el mismo significado que el que se ha descrito para el aparato de la Figura 1. Este aparato presenta además los siguientes elementos:

(7) tubo de alimentación de gas;

(8) acoplamiento rotatorio;

(9) válvula de dosificación;

(10) fuente de gas.

5 La alimentación de gas portador en la unidad de sublimación se realiza preferentemente en coaxial. Para ello, la unidad de evaporación está provista de un tubo de alimentación de gas portador (7) que sale del horno en coaxial. Puede ser preferible precalentar el gas portador antes de su entrada en la unidad de sublimación. La conexión con la válvula de dosificación estática (9), que está unida a la fuente de gas (10), por ejemplo una botella de gas, puede realizarse mediante otro acoplamiento rotatorio (8). Así, preferentemente se trata igualmente de una unión rotatoria sellada con un ferrofluido o una junta mecánica doble o triple.

10 Se muestra un aparato para la producción en semicontinuo en la Figura 3. Los componentes del (1) al (6) del aparato de la Figura 3 tienen el mismo significado que el que se ha descrito para el aparato de la Figura 1. Este aparato presenta además los siguientes elementos:

(11) acoplamiento rotatorio;

(12) recipiente de almacenamiento;

(13) dispositivo de dosificación.

15 Así, preferentemente el acoplamiento rotatorio (11) es igualmente una unión rotatoria sellada con un ferrofluido o una junta mecánica doble o triple.

20 Al igual que para la alimentación de gas portador, el aparato también dispone de un tubo de alimentación para la producción en semicontinuo a un extremo de la unidad de sublimación. Así, la alimentación en la unidad de sublimación es posible principalmente por ambos lados de la unidad de sublimación. Esta está unida mediante una junta rotatoria (11) adicional al recipiente de almacenamiento (12), el cual contiene la sustancia, en caso necesario, caliente en estado líquido o sólido. Esta puede volverse a dosificar en la unidad de sublimación mediante un grifo u otro dispositivo de dosificación (13). Puede ser útil que el tubo de alimentación esté calentado para que la entrada de la fundición sea posible sin solidificación.

25 Puesto que mediante el procedimiento según la invención o con el aparato según la invención se purifican sustancias de alta pureza, debe atenderse a la máxima limpieza posible del propio aparato. Así, es preferible que tanto la unidad de sublimación como la de condensación se limpien muy bien antes de realizar una sublimación. Para ello también puede ser preferible calcinar o quemar la correspondiente unidad de sublimación y de condensación, con lo cual las impurezas se descomponen térmicamente.

30 El procedimiento según la invención y el aparato según la invención presentan, respecto al estado de la técnica, las siguientes ventajas sorprendentes:

1. Mediante el procedimiento según la invención pueden sublimarse por lote unas cantidades de sustancia considerablemente mayores de lo que es posible según el estado de la técnica.
2. La sobrecarga térmica de la sustancia a sublimar es notablemente menor que en el caso de dispositivos según el estado de la técnica. De este modo pueden reducirse las pérdidas de sustancia. Para algunas sustancias térmicamente sensibles que se descomponen completamente en la sublimación según el estado de la técnica, es posible la sublimación solo mediante el procedimiento según la invención. Asimismo, mediante el aporte de calor homogéneo no se observa ninguna incineración de la sustancia, o al menos una incineración considerablemente menor.
3. La sublimación se desarrolla mediante el buen entremezclado de una forma notablemente más rápida que con aparatos según el estado de la técnica, lo que representa una ventaja técnica considerable.
4. También para la sublimación en la que se produce la evaporación a partir de la fundición, el procedimiento según la invención ofrece ventajas considerables. Así, además de las ventajas mencionadas anteriormente, cabe destacar que los disolventes residuales de la fundición no son un problema en este caso, puesto que se consigue una evaporación homogénea mediante la rotación y se evita el supercalentamiento por disolventes que se evaporan. De este modo se reduce la contaminación de la sustancia sublimada. Asimismo, con el procedimiento según la invención no resulta un problema que el compuesto condense en estado líquido y no en

estado sólido, ya que no se produce ningún reflujó de la sustancia purificada hacia la sustancia todavía no purificada.

- 5 5. El procedimiento según la invención también puede llevarse a cabo utilizando un gas portador, con lo que de nuevo se produce una aceleración del proceso de sublimación y, además, una disminución de la temperatura de sublimación. Por lo tanto, este procedimiento es especialmente adecuado para sustancias térmicamente sensibles.
6. El procedimiento según la invención también puede realizarse en semicontinuo, con lo que se hace posible la sublimación a una escala aún mayor con la reducción simultánea del estrés térmico para la sustancia a sublimar.
- 10 La presente invención se explica con más detalle a través de los siguientes ejemplos, sin quererla limitar a los mismos. A partir de la descripción y de los ejemplos expuestos, el especialista puede encontrar otras formas de realización sin ninguna intervención ingeniosa o puede purificar, evidentemente, otras sustancias con el procedimiento descrito. En particular, también es posible escalar el aparato y la producción a mayor escala sin ninguna intervención ingeniosa.

15 **Descripción de las figuras**

Los números que aparecen en las figuras se explican detalladamente en la descripción anterior y en los ejemplos de realización.

Figura 1: Aparato para la realización de un procedimiento

Figura 2: Aparato con alimentación de gas portador

20 Figura 3: Aparato para producción en semicontinuo

Figura 4: Aparato para la realización del procedimiento con varias zonas de calor

Figura 5: Aparato con unidad de sublimación y condensación con tubo de vidrio circundante

Figura 6: Formas de recipientes adecuadas para unidades de sublimación y condensación unidas firmemente: A) cilindro-cilindro; B) esfera-esfera; C) cilindro-esfera; D) cilindro-cilindro con alimentación de gas portador o para producción en semicontinuo

25

Figura 7: Formas de recipientes adecuadas para unidades de sublimación y condensación no unidas firmemente: A) unidades de sublimación y condensación para la condensación en estado líquido; B) unidad de condensación para la condensación en estado sólido (proyección horizontal); C) unidad de condensación para la condensación en estado sólido (vista lateral)

30 Figura 8: Vista general del aparato de sublimación según la invención, diseño constructivo

Ejemplos

Ejemplo 1: Construcción de un aparato según el estado de la técnica para realizar la sublimación (comparación), aparato 1

Componentes:

- 35 - matraz de una boca de 4 l de vidrio Duran de la empresa Schott Mainz provisto de una junta esmerilada de vidrio cónica hembra-NS 45,
- tubo de vidrio de 1 m de longitud (diámetro interior 40 mm) provisto en un extremo de una junta esmerilada de vidrio cónica macho-NS 45, provisto en el otro extremo de una brida plana,
- funda calefactora regulable,
- 40 - equipo de bomba de turboarrastre,

- trampa de refrigeración, se puede llenar con nitrógeno líquido.

Una determinada cantidad del compuesto a sublimar desde MAT1 hasta MAT6 se introduce en el matraz de una boca de 4 l (ver Ejemplo 4, Tabla 2). El matraz de una boca se provee del tubo de vidrio, el sellado de la junta esmerilada de vidrio cónica macho-NS45 se realiza con anillos de teflón. Esta unidad se une con el equipo de bomba de turboarrastre mediante la brida plana y se coloca en la funda calefactora regulable. Se aplica vacío al aparato hasta alcanzar el vacío en estado de reposo (ver Ejemplo 4, Tabla 2). A continuación, mediante la funda calefactora, se aumenta la temperatura gradualmente a intervalos de 20 °C hasta la temperatura de sublimación indicada en la Tabla 3. Tras terminar la sublimación, se deja enfriar el aparato hasta temperatura ambiente, se rompe el vacío, se recoge mecánicamente el sublimado que se ha acumulado en la mitad superior del matraz y se realiza un análisis de la pureza mediante RMN o HPLC.

Ejemplo 2: Construcción de un aparato para realizar la sublimación, aparato 2

El aparato de sublimación contiene los componentes representados esquemáticamente en la Figura 1. El diseño de construcción completo se representa en la Figura 8. Así, los componentes individuales significan:

- A) bomba auxiliar para generar un prevacío
- 15 B) bomba turbomolecular para generar un alto vacío
- C) manómetro para medir el vacío
- D) trampa de refrigeración, refrigerada con nitrógeno líquido
- E) válvula de guillotina, para separar el espacio de sublimación y el equipo de bomba
- F) unión rotatoria sellada con un ferrofluido con motor eléctrico
- 20 G) horno de aire caliente compuesto por un tubo V2A aislado (diámetro de 250 mm, longitud de 450 mm), provisto de cuatro termoelementos PT100 para regular la temperatura
- H) calentador de aire para calentar el horno
- I) ventilador para el calentador de aire
- J) chapa deflectora para dirigir la corriente dentro del horno
- 25 K) toma de aire en el horno
- L) recipiente de sublimación compuesto por la unidad de sublimación y la unidad de condensación

Una determinada cantidad del compuesto a sublimar desde MAT1 hasta MAT6 se introduce en la unidad de sublimación (2) o (L) (ver Ejemplo 4, Tabla 2). Se ensambla la unidad de sublimación y se aplica el vacío hasta la presión base (ver Ejemplo 4, Tabla 2). A continuación se pone en marcha la rotación (número de revoluciones 1,5 min⁻¹) y mediante el horno de aire caliente se aumenta la temperatura gradualmente a intervalos de 50 °C hasta la temperatura de sublimación indicada en la Tabla 2. Tras terminar la sublimación, se deja enfriar el aparato hasta temperatura ambiente, se rompe el vacío, se retira mecánicamente el sublimado que se ha acumulado en la unidad de condensación y se realiza un análisis de la pureza mediante RMN o HPLC.

Ejemplo 3: Construcción de un aparato para realizar la sublimación con gas portador, aparato 3

35 El aparato de sublimación está compuesto por los componentes representados en la Figura 2 que se conectan uno detrás de otro y se unen mediante tubos flexibles ondulados para vacío comerciales con juntas tóricas-bridas, de forma análoga a la Figura 8.

Una determinada cantidad del compuesto a sublimar MAT4 y MAT6 se introduce en la unidad de sublimación (2) (ver Ejemplo 4, Tabla 2). La unidad de sublimación se ensambla y se aplica vacío hasta la presión base (ver Ejemplo 4, Tabla 2) y se pone en marcha la rotación (número de revoluciones 1 min⁻¹). A continuación, mediante el horno de aire caliente, se aumenta la temperatura gradualmente a intervalos de 50 °C hasta la temperatura de sublimación indicada en la Tabla 2. Una vez alcanzada la temperatura de sublimación, la corriente de gas portador

de helio se regula de modo que se alcanza una presión determinada (ver Ejemplo 4, Tabla 2). Tras terminar la sublimación, se deja enfriar el aparato hasta temperatura ambiente, se rompe el vacío, se retira mecánicamente el sublimado que se ha acumulado en la unidad de condensación y se realiza un análisis de la pureza mediante RMN o HPLC.

5 Ejemplo 4: Sublimaciones de distintas sustancias orgánicas y organometálicas

Las siguientes sustancias orgánicas desde MAT1 hasta MAT6 (resumen en la Tabla 1) se evaporan y, por lo tanto, se purifican en los aparatos mencionados anteriormente:

Tabla 1: Resumen de las sustancias

	Denominación química	Bibliografía	Punto de fusión [°C]	Peso mol. [g/mol]	Pureza (por HPLC)
MAT1	9,10-bis-(2-espiro-bifluorenil)-antraceno	WO 04/58911	463	807,0	99,7 %
MAT2	bis-(2-espirobifluorenil)-cetona	WO 04/93207	384	658,8	99,98 %
MAT3	2,2',7,7'-tetrakis-(bis-p-tolilamino)-espirobifluoreno	JP 03/124472	296	1097,5	99,95 %
MAT4	tris(4-(trimetilsilil-fenilvinil)-fenil)amina	DE 102005058543.4	---	768,3	99,5 %
MAT5	fac-tris[2-(2-piridinil-κN)fenil-κC]-iridio(III)	WO 02/060910	Desc.	768,3	99,95 %
MAT6	fac-tris[7,7-dimetil-8-fluoro-4-metildibenzo-[de,h]quinolin-C ² ,N]-iridio(III)	WO 05/033244	Desc.	901,0	99,9 %

10 En la Tabla 2 se vuelve a describir un resumen de los experimentos de sublimación realizados.

Tabla 2: Resumen de las sublimaciones

N.º	Sustancia	Cantidad usada [g]	Sublimador	Condiciones de sublimación (T _{homo} ; p; fase; aditivo)	Observaciones
1	MAT1	200	Ap. 1 (comparación)	450 °C; 4x10 ⁻⁵ mbar; desde fase sólida	Tiempo de sublimación: 8 h, Pureza sublimado: 99,4 %, Productos de descomposición: 0,3 %. En el límite entre el matraz de vidrio y la sustancia de sublimación con el tiempo se forma una capa de ceniza. En la superficie de la sustancia de sublimación se forman cristales de hasta varios mm de tamaño. Hacia el final de la sublimación se arrastran también cenizas que contaminan el sublimado.
2	MAT1	200	Ap. 2	400 °C; 3x10 ⁻⁵ mbar; desde fase sólida, adición de 150 g de esferas de vidrio (5 mm de diámetro)	Tiempo de sublimación: 1 h 40 min, Pureza sublimado: 99,7 %, Productos de descomposición: ninguno. No se forman ni cenizas ni cristales grandes. La sublimación se desarrolla completamente y sin problemas.

ES 2 662 993 T3

N.º	Sustancia	Cantidad usada [g]	Sublimador	Condiciones de sublimación (T _{homo} ; p; fase; aditivo)	Observaciones
3	MAT2	100	Ap. 1 (comparación)	390 °C; 5x10 ⁻⁵ mbar; desde fase sólida	Tiempo de sublimación: 2 h 30 min, Pureza sublimado: 99,98 %, Productos de descomposición: ninguno. Hacia el final de la sublimación también se arrastran pequeñas cantidades de una ceniza/sal procedente de la síntesis.
4	MAT2	300	Ap. 1 (comparación)	390 °C; 5x10 ⁻⁵ mbar; desde fase sólida	Tiempo de sublimación: 7 h 30 min, Pureza sublimado: 99,98 %, Productos de descomposición: ninguno. Preferentemente, el sublimado se separa en la transición entre la zona calentada y la zona no calentada. El interior del matraz se va cerrando lentamente desde el borde. Tras 5 h es inminente el cierre de toda la sección transversal del matraz. La sublimación debe interrumpirse.
5	MAT2	1000	Ap. 2	375 °C; 3x10 ⁻⁵ mbar; desde fase sólida; adición de 500 g de esferas de vidrio (5 mm de diámetro)	Tiempo de sublimación: 6 h 30 min, Pureza sublimado: 99,98 %, Productos de descomposición: ninguno. La sublimación se desarrolla completamente y sin problemas. En la unidad de sublimación quedan pocas cenizas/sales procedentes de la síntesis. Estas no se arrastran hacia el sublimado.
6	MAT3	50	Ap. 1 (comparación)	390 °C; 3x10 ⁻⁵ mbar; desde fase líquida	Tiempo de sublimación: 7 h, Pureza sublimado: 99,75 %, Productos de descomposición: 0,2 %. Después de la fundición a 305 °C, se liberan los restos de disolvente procedentes de la recristalización. Estos provocan supercalentamiento y salpicaduras. Las salpicaduras contaminan la superficie de condensación. Tras sublimar aproximadamente 30 g, el transporte de calor en la superficie de condensación es tan deficiente que el condensado ya no se solidifica y vuelve a gotear en la pared del matraz.
7	MAT3	500	Ap. 2	380 °C; 4x10 ⁻⁵ mbar; desde fase líquida	Tiempo de sublimación: 3 h, Pureza sublimado: 99,95 %, Productos de descomposición: ninguno. La sustancia funde a 305 °C. A causa del disolvente restante que se libera, la presión aumenta durante 20 min. hasta 1x10 ⁻² mbar. Sin embargo, no se produce ningún supercalentamiento y, por lo tanto, ninguna salpicadura. La propia sublimación a 380 °C se desarrolla completamente y sin problemas.

N.º	Sustancia	Cantidad usada [g]	Sublimador	Condiciones de sublimación (T _{homo} ; p; fase; aditivo)	Observaciones
8	MAT4	50	Ap. 1 (comparación)	320 °C; 3x10 ⁻⁵ mbar; desde fase líquida	Tiempo de sublimación: 7 h, Pureza sublimado: 96 %, Productos de descomposición: 4 %. Después de la fundición a 220 °C, se liberan los restos de disolvente procedentes de la recristalización. Estos provocan supercalentamiento y salpicaduras. Las salpicaduras contaminan la superficie de condensación. Tras sublimar aproximadamente 30 g, el transporte de calor en la superficie de condensación es tan deficiente que el condensado ya no se solidifica y vuelve a gotear en la pared del matraz. A causa de la elevada temperatura de sublimación y del elevado tiempo de sublimación, se da una descomposición considerable, formándose, entre otros, 4,4'-bis(trimetilsilil)estilbeno, el cual contamina el sublimado.
9	MAT4	200	Ap. 3	240 °C; 2x10 ⁻³ mbar; desde fase líquida	Tiempo de sublimación: 2 h 20 min, Pureza sublimado: 99,5 %, Productos de descomposición: ninguno. La sustancia funde a 220 °C. A causa del disolvente restante que se libera, la presión aumenta durante 15 min. hasta 5x10 ⁻² mbar y luego vuelve a disminuir hasta 5 x10 ⁻⁵ mbar. No se produce ningún supercalentamiento y, por lo tanto, ninguna salpicadura. La propia sublimación se desarrolla a 240 °C y bajo una corriente de gas portador de helio que se ajusta de modo que la presión se mantiene constante a 8x10 ⁻⁴ mbar. La sublimación se desarrolla completamente y sin problemas. No se observa formación de 4,4'-bis(trimetilsilil)estilbeno.
10	MAT5	50	Ap. 1 (comparación)	330 °C; 5x10 ⁻⁵ mbar; desde fase sólida	Tiempo de sublimación: 5 h, Pureza sublimado: 98,6 %, Productos de descomposición: 2,3 %. En el límite entre el matraz de vidrio y la sustancia de sublimación con el tiempo se forma una capa de ceniza. La temperatura debe aumentarse sucesivamente desde 330 °C hasta 360 °C para garantizar una tasa de sublimación aceptable. En la superficie de la sustancia de sublimación se forman cristales de hasta varios mm de tamaño. Se arrastran también cenizas que contaminan el sublimado. Tras sublimar aproximadamente 35 g, se interrumpe la sublimación.

N.º	Sustancia	Cantidad usada [g]	Sublimador	Condiciones de sublimación (T _{homo} ; p; fase; aditivo)	Observaciones
11	MAT5	150	Ap. 2	330 °C; 5x10 ⁻⁵ mbar; desde fase sólida; adición de 100 g de esferas de vidrio (5 mm de diámetro)	Tiempo de sublimación: 1 h 40 min, Pureza sublimado: 99,95 %, Productos de descomposición: ninguno. No se forman ni cenizas ni cristales grandes. La sublimación se desarrolla completamente y sin problemas.
12	MAT6	10	Ap. 1 (comparación)	390 °C; 5x10 ⁻⁵ mbar; desde fase sólida	Tiempo de sublimación: 5 h, Pureza sublimado: 97,2 %, Productos de descomposición: 2,7 %. En el límite entre el matraz de vidrio y la sustancia de sublimación con el tiempo se forma una capa de ceniza. La temperatura debe aumentarse sucesivamente desde 390 °C hasta 420 °C para garantizar una tasa de sublimación aceptable. En la superficie de la sustancia de sublimación se forman cristales de hasta varios mm de tamaño. Se arrastran también cenizas que contaminan el sublimado. Tras sublimar aproximadamente 6 g, se interrumpe la sublimación. El residuo está compuesto de unas cenizas que contienen iridio.
13	MAT6	50	Ap. 3	350 °C; 7x10 ⁻⁴ mbar; desde fase sólida; adición de 150 g de esferas de vidrio (5 mm de diámetro)	Tiempo de sublimación: 2 h 30 min, Pureza sublimado: 99,9 %, Productos de descomposición: ninguno. La corriente de gas portador de helio se ajusta de modo que la presión se mantiene constante a 7x10 ⁻⁴ mbar. La sublimación se desarrolla completamente y sin problemas.

Los experimentos descritos muestran que con el procedimiento (aparatos 2 y 3) las sustancias pueden sublimarse considerablemente más rápido, a mayor escala y con considerablemente menos reacciones secundarias o descomposición. Para algunas de las sustancias que se han mostrado anteriormente, es posible precisamente la sublimación solo mediante el procedimiento según la invención.

5

Ejemplo 5: Uso del procedimiento para la separación de isómeros

La separación parcial o completa de atropoisómeros de un compuesto puede llevarse a cabo según el procedimiento, como se explica a continuación para los atropoisómeros de 9,10-bis(4-metilnaft-1-il)antraceno (WO 06/048268). 100 g de una mezcla de atropoisómeros 1:1 de 9,10-bis(4-metilnaft-1-il)antraceno se subliman en el aparato 3 a T = 280 °C y p = 9x10⁻⁴ mbar desde la fase sólida con la adición de 200 g de esferas de vidrio (5 mm de diámetro). Tras aproximadamente un 50 % de rendimiento en masa, lo que corresponde a 50 g de sublimado y 50 g de residuo, se finaliza la sublimación. La relación de atropoisómeros en el sublimado es de aproximadamente 2,3:1,0 respecto al atropoisómero más volátil, la del residuo es de aproximadamente 1,0:2,3 respecto al isómero menos volátil. La determinación de la relación de atropoisómeros del sublimado y del residuo se realiza de acuerdo con el documento WO 06/048268. Mediante la sublimación repetida del sublimado y la interrupción cada vez tras un 50 % de rendimiento en masa, el atropoisómero más volátil se puede acumular considerablemente en el sublimado. De este modo, se pueden presentar fácilmente relaciones de magnitud 20:1. Mediante rendimientos en masa del 80 % y más, el atropoisómero menos volátil se puede acumular en el residuo. De este modo, se pueden presentar fácilmente relaciones de magnitud 1:20.

10

15

Ejemplo 6: Uso del procedimiento para la sublimación a gran escala

5 Los siguientes ejemplos muestran que la sublimación puede llevarse a cabo de acuerdo con el procedimiento y en el aparato también a escala de kilogramos. A este respecto, a continuación se indican cada vez las sustancias y los parámetros del procedimiento de sublimación utilizados, así como el rendimiento y la pureza tras la sublimación. La rotación se pone en marcha después de aumentar la temperatura.

Ejemplo 6a:

Sustancia: MAT7 (derivado de triaril-monoamina con un peso molecular de aproximadamente 670 g/mol); Pureza 99,83 %

Carga: 5000 g

10 Temperatura: 285 °C

Presión final: < 10⁻⁶ mbar

Número de revoluciones de la rotación: 1 min⁻¹

Duración de la sublimación: 13,5 h

Rendimiento (pureza): fracción 1: 4500 g (99,97 %), fracción 2: 300 g (99,97 %).

15 Una segunda sublimación aumenta la pureza hasta >99,99 %.

Ejemplo 6b:

Sustancia: MAT8 (derivado de triaril-monoamina con un peso molecular de aproximadamente 670 g/mol); Pureza 99,88 %

Carga: 5500 g

20 Temperatura: 300 °C

Presión final: < 10⁻⁶ mbar

Número de revoluciones de la rotación: 2 min⁻¹

Tiempo de sublimación: 17 h,

Rendimiento (pureza): fracción 1: 4690 g (99,99 %), fracción 2: 580 g (99,94 %).

25 Una segunda sublimación de la fracción 2 aumenta la pureza hasta > 99,99 %.

Ejemplo 6c:

Sustancia: MAT9 (derivado de 2,4,6-triaril-1,3,5-triazina con un peso molecular de aproximadamente 590 g/mol); Pureza 99,41 %

Carga: 5000 g

30 Temperatura: 310 °C

Presión final: < 10⁻⁶ mbar

Número de revoluciones de la rotación: 4 min⁻¹

Tiempo de sublimación: 13 h,

ES 2 662 993 T3

Rendimiento (pureza): fracción 1: 4430 g (99,96 %), fracción 2: 140 g (99,98 %).

Una segunda sublimación aumenta la pureza hasta >99,99 %.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Aparato para la sublimación de compuestos químicos compuesto de un horno (1), una unidad de sublimación (2), una unidad de condensación (3) que está en contacto con la unidad de sublimación, un motor de rotación (4) para la rotación de la unidad de sublimación y de condensación y una bomba de vacío o un sistema de bombas de vacío (6) caracterizado por que, entre la parte giratoria y la parte estática, el aparato presenta un acoplamiento rotatorio (5), el cual se selecciona entre una unión rotatoria sellada con un ferrofluido o una junta mecánica doble o triple, y por que la unidad de sublimación (2) y la unidad de condensación (3) están envueltas por un tubo y se aplica el vacío al tubo circundante.
- 10 **2.** Aparato de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por que el horno se trata de un horno de aire caliente o un horno de radiación.
- 3.** Aparato de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 caracterizado por que presenta varias unidades de condensación que pueden ajustarse a temperaturas distintas.
- 4.** Aparato de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 3 que se caracteriza por que el motor de rotación está integrado en el acoplamiento rotatorio.
- 15 **5.** Aparato de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 4 caracterizado por que el sistema de bombas de vacío está compuesto por un sistema multietapa que comprende una bomba auxiliar, en particular una bomba de aceite o una bomba de espiral en seco, una bomba de paletas rotativas o una bomba Roots, y una bomba de alto vacío, en particular una bomba turbomolecular o una bomba difusora de aceite.
- 20 **6.** Aparato de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 5 caracterizado por que la unidad de sublimación y la de condensación están dispuestas en horizontal o por que la unidad de sublimación y la de condensación están inclinadas respecto a la posición horizontal, preferentemente con un ángulo de entre 1 y 10°.
- 25 **7.** Procedimiento para la purificación a temperatura ambiente de sustancias químicas sólidas (sustancia de sublimación), en el que la sustancia se calienta al vacío, pasa a la fase gaseosa y a continuación condensa, caracterizado por que el recipiente que contiene la sustancia de sublimación y la unidad de condensación giran y por que el procedimiento se lleva a cabo en un aparato que, entre la parte rotatoria y la parte estática presenta un acoplamiento rotatorio, el cual se selecciona entre una unión rotatoria sellada con un ferrofluido o una junta mecánica doble o triple, realizándose el procedimiento en un aparato de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 6.
- 30 **8.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 caracterizado por que la sustancia de sublimación pasa a fase gaseosa desde el estado sólido o desde la fundición y por que la condensación tiene lugar en fase sólida o líquida.
- 9.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 caracterizado por que se lleva a cabo a una presión de entre 10^{-3} y 10^{-7} mbar, preferentemente entre 10^{-4} y 10^{-6} mbar.
- 35 **10.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 7 a la 9 caracterizado por que la sustancia de sublimación presenta un peso molecular en el intervalo entre 300 y 5000 g/mol, preferentemente entre 400 y 2500 g/mol, en especial en el intervalo entre 450 y 1500 g/mol.
- 11.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7, 8 o 9 caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo con el uso de un gas portador a un intervalo de presión de entre 10^{-1} y 10^{-4} mbar.
- 40 **12.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 7 a la 11 caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en semicontinuo y por que la nueva sustancia de sublimación se introduce preferentemente en la fundición de la unidad de sublimación.
- 13.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 7 a la 12 caracterizado por que la velocidad de rotación se encuentra en el intervalo entre 0,5 y 100 min^{-1} , preferentemente en el intervalo entre 1 y 20 min^{-1} , en especial en el intervalo entre 1,5 y 10 min^{-1} .
- 45 **14.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 7 a la 13 caracterizado por que la sustancia de sublimación pasa a la fase gaseosa a una temperatura en el intervalo entre 200 °C y 500 °C, preferentemente en el intervalo entre 250 °C y 450 °C, en especial en el intervalo entre 250 °C y 400 °C.

Figura 1: Aparato para la realización del procedimiento según la invención

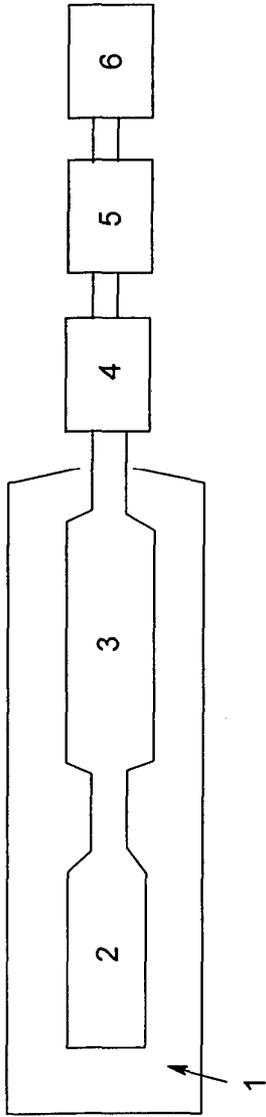
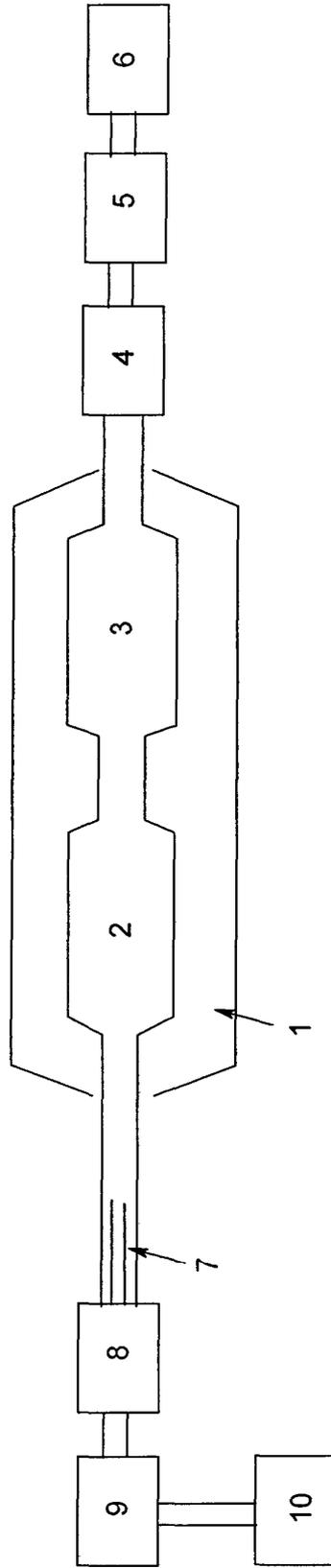


Figura 2: Aparato con alimentación de gas portador



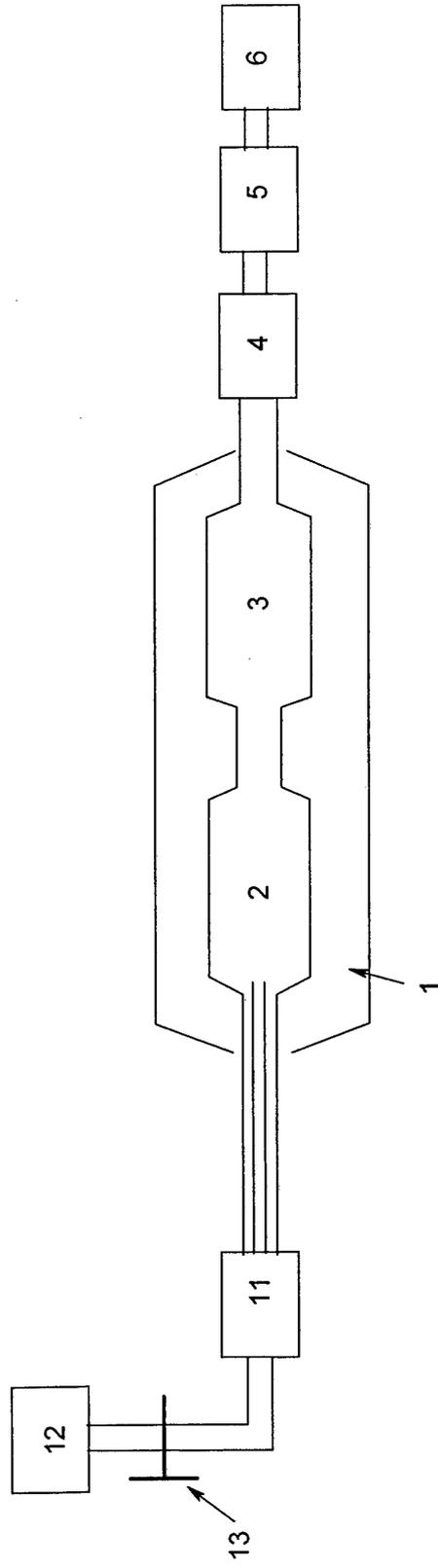


Figura 3: Aparato para producción en semicontinuo

Figura 4: Aparato para la realización del procedimiento según la invención con varias zonas de calor

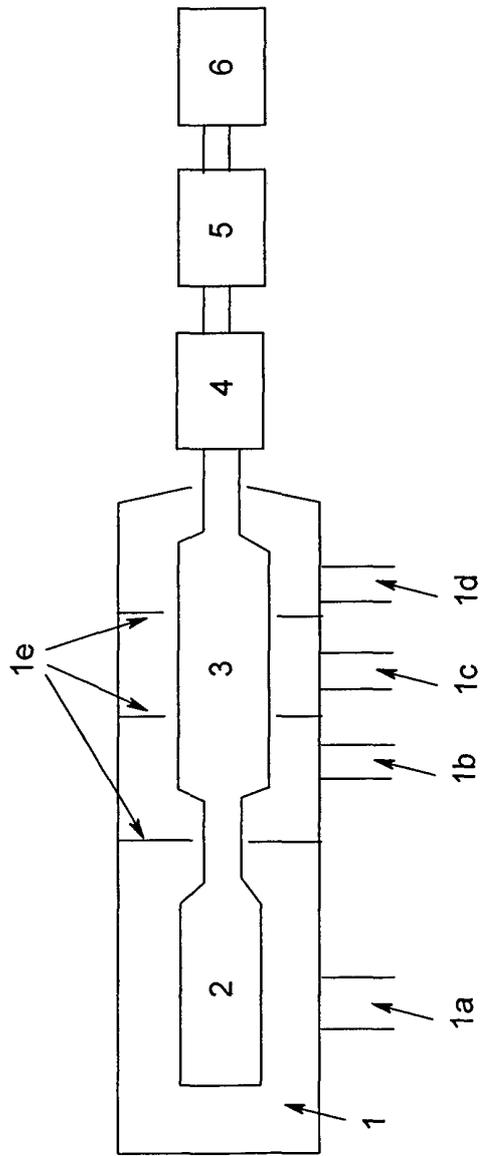


Figura 5: Aparato con unidad de sublimación y de condensación con tubo de vidrio circundante

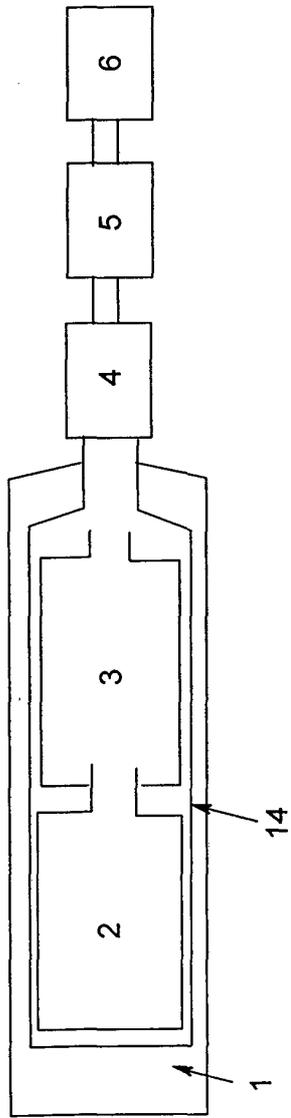
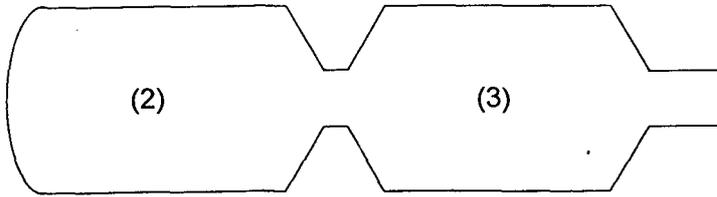
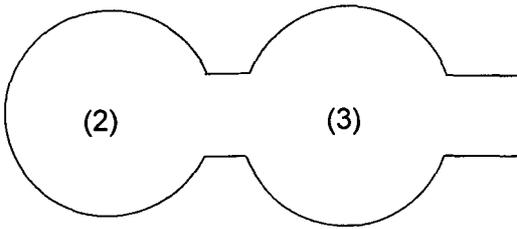


Figura 6: Formas de recipientes adecuadas para unidad de sublimación y de condensación unidas firmemente

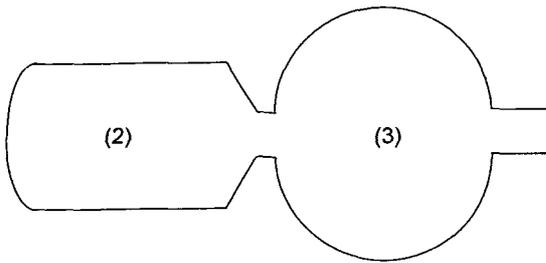
A: cilindro-cilindro



B: esfera-esfera



C: cilindro-esfera



D: cilindro-cilindro con alimentación de gas portador o para producción en semicontinuo

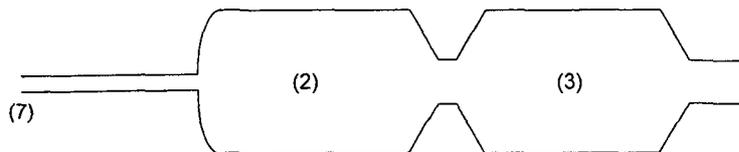
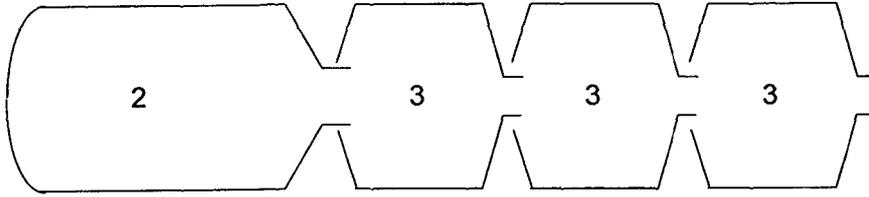
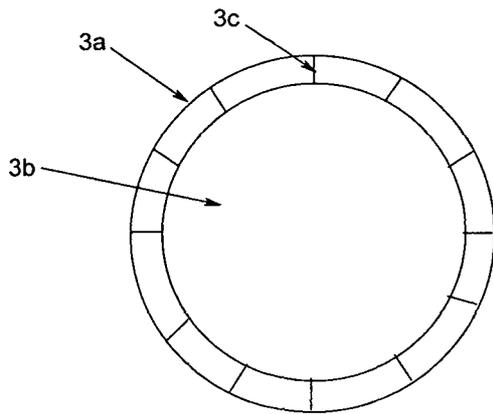


Figura 7: Formas de recipientes adecuadas para unidad de sublimación y de condensación no unidas firmemente

A: Unidades de sublimación y condensación para la condensación en estado líquido



B: Unidad de condensación para la condensación en estado sólido (proyección horizontal)



C: Unidad de condensación para la condensación en estado sólido (vista lateral)

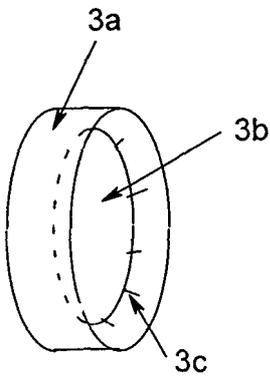


Figura 8

