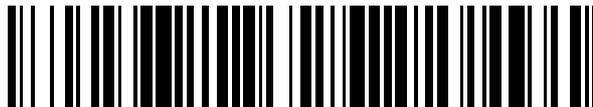


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 275**

51 Int. Cl.:

C22B 9/00 (2006.01)

C22B 26/22 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07799238 .6**

96 Fecha de presentación: **02.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2038439**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **COMPOSICIONES DE GASES DE CUBRIMIENTO PARA METALES NO FÉRREOS FUNDIDOS TAL COMO MAGNESIO.**

30 Prioridad:
03.07.2006 US 818416 P
26.03.2007 US 691276

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.12.2011

73 Titular/es:
Honeywell International Inc.
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:
LULY, Matthew H. y
SINGH, Rajiv R.

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 370 275 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

Composiciones de gases de cubrimiento para metales no féreos fundidos tal como magnesio

ANTECEDENTES DEL INVENTO

(1) Campo del invento

- 5 El presente invento se refiere a composiciones de gases de cubrimiento para un metal no férreo fundido, tal como magnesio, y a métodos para usar las mismas con el fin de impedir la oxidación cuando el metal es expuesto al aire.

(2) Descripción de la técnica relacionada

10 Ciertos metales no féreos, tales como magnesio, aluminio y litio, son altamente reactivos e inestables frente a la oxidación. Por ejemplo, el magnesio fundido es oxidado con facilidad y violentamente en el aire del ambiente o en aire seco, quemándose con una temperatura de la llama de aproximadamente 2.820°C. Se han sugerido tres enfoques para inhibir estos procesos de oxidación graves: (1) distribuir unos fundentes salinos de cubrimiento sobre el metal fundido; (2) excluir al oxígeno del contacto con el metal fundido, cubriendo protectoramente el metal fundido con un gas inerte tal como helio, nitrógeno o argón; o (3) cubrir protectoramente el metal fundido con una composición de gas de cubrimiento protector. Las composiciones de gases de cubrimiento protectores comprenden típicamente aire y/o dióxido de carbono y una pequeña cantidad de un agente inhibidor que reacciona o interactúa con el metal fundido para formar una película o capa sobre la superficie del metal fundido, que la protege con respecto de la oxidación.

15 El documento de patente de los EE.UU. US 1.972.317 (de Reimers) se refiere a unos métodos para inhibir la oxidación de metales fácilmente oxidables, incluyendo el magnesio y sus aleaciones. Reimers señala que en el momento de su presentación en 1932, se habían propuesto numerosas soluciones para el problema de la oxidación, que incluían desplazar la atmósfera, que está en contacto con el metal, por un gas tal como nitrógeno, dióxido de carbono o dióxido de azufre. Reimers enseña la inhibición de la oxidación manteniendo en la atmósfera, que está en contacto con el metal fundido, un gas inhibidor que contiene flúor, ya sea en forma elemental o combinada. Se hace referencia a muchos compuestos que contienen flúor, señalándose que son preferidos los compuestos sólidos borofluoruro de amonio, silicofluoruro de amonio, bifluoruro de amonio y fluofofosfato de amonio o los gases que se desprenden a partir de ellos al calentar. A pesar de la descripción en este documento de Reimers, no fue hasta aproximadamente la mitad de la década de los años 1970 en que un compuesto que contenía flúor encontró aceptación comercial como un agente inhibidor en un gas de cubrimiento.

20 Antes de aproximadamente la mitad de la década de 1970, el dióxido de azufre (SO₂) se usaba ampliamente como un agente de inhibición en una composición de gas de cubrimiento para el magnesio. Sin embargo, el SO₂ fue reemplazado subsiguientemente por el hexafluoruro de azufre (SF₆) que actualmente es el patrón en la industria. Típicamente, las composiciones de gases de cubrimiento que se basan en SF₆ contienen 0,2-1 % en volumen de SF₆ y un gas portador, tal como aire, dióxido de carbono, argón o nitrógeno. El SF₆ tiene la ventaja de que es un gas incoloro, inodoro y no tóxico, que se puede usar para proteger al magnesio o a una aleación de magnesio en estado fundido y en la producción de lingotes brillantes y relucientes con una formación relativamente baja de escoria. Sin embargo, el SF₆ padece de varias desventajas, que incluyen: el hecho de que sus productos de descomposición que se basan en azufre a una alta temperatura son muy tóxicos; es caro y tiene unas limitadas fuentes de suministro; y es un conocido gas de invernadero que en un horizonte de tiempo de 100 años tiene un potencial de calentamiento global (GWP, acrónimo de Global Warming Potential) de 23.900 en relación con 1 para el dióxido de carbono.

35 Se señala también que una vez que el magnesio se ha inflamado, el fuego resultante no puede ser apagado ni siquiera con unas altas concentraciones de SF₆. El subproducto SO potencial es incluso peor a este respecto, puesto que puede acelerar un fuego de magnesio.

Otro gas de cubrimiento útil para extinguir un fuego de magnesio es el trifluoruro de boro (BF₃). Sin embargo, este material tiende a resultar muy caro y también es muy tóxico.

40 El problema del GWP de los gases de cubrimiento ha sido afrontado en el documento de solicitud de patente internacional WO 00/64614 en el que se describió que ciertos hidrofluorocarbonos e hidrofluoroéteres que tienen un GWP relativamente bajo, tales como difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), difluoroetano (HFC-152a), metoxi-nonafluorobutano (HFE-7100), etoxi-nonafluorobutano (HFE-7200), y otros, eran útiles como gases de manta de cubrimiento para proteger al magnesio y a las aleaciones de magnesio con respecto de la oxidación. El documento US 6.521.018 (de Hobbs) describe también ciertos compuestos con GWP bajo, que pueden ser útiles como gases de manta de cubrimiento para metales no féreos y sus aleaciones, que incluyen fluoruro de carbonilo (COF₂), fluoruro de trifluoroacetilo (CF₃COF), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ona ((CF₃)₂CO), trifluoruro de nitrógeno (NF₃), fluoruro de sulfurilo (SO₂F₂), fluoruro de nitrosilo (NOF), flúor gaseoso (F₂), y otros. Todavía otros compuestos que son útiles para gases de manta de cubrimiento para magnesio se describen en los documentos US 6.537.346, US 6.685.764 y US 6.780.220 (todos de Milbrath), incluyendo unas perfluorocetonas tales como C₂F₅C(O)CF(CF₃)₂.

Aunque los compuestos sugeridos con anterioridad pueden tener una cierta utilidad limitada como gases de cubrimiento, son deseables unas composiciones alternativas de gases de cubrimiento que tengan unas características superiores, tales como un GWP bajo, un bajo punto de ebullición, un dispersamiento uniforme y una baja o ninguna toxicidad.

5 Los solicitantes de la presente han descubierto que ciertas olefinas fluoradas, tales como, por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (*trans*-HFO-1234ze), son útiles como gases de cubrimiento para metales reactivos no féreos. El descubrimiento de los solicitantes es contrario, por lo menos en algunos aspectos, a las enseñanzas anteriores. Por ejemplo, hasta ahora se había creído que las olefinas fluoradas son indeseables como gases de cubrimiento debido a preocupaciones acerca del medio ambiente y/o de toxicidad, (véase p. ej. D. Milbrath, "Development of 3M Novec 612 Magnesium Protection Fluid as a Substitute for SF_6 over Molten Magnesium" [desarrollo del fluido de protección del magnesio 3M Novec 612, como un sustitutivo para el SF_6 sobre magnesio fundido], Conferencia Internacional sobre SF_6 y el Medio Ambiente. 21-22 de
10 Noviembre 2002, www.epa.gov/highgwp/electricpowerw-sf6/pdf/milbrath.pdf.)

La patente de los EE.UU. nº 6.929.674 describe una composición de gas de cubrimiento para proteger al magnesio o a una aleación de magnesio en estado fundido. La composición comprende un agente inhibidor que contiene flúor, seleccionado entre el conjunto que consiste en difluorometano, pentafluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluorometano, heptafluoropropano, dihidrodecafluoropentano, hidrofluoroéteres y sus mezclas, y un gas portador, en que cada uno de los componentes de la composición tiene un potencial de calentamiento global (GWP) (referido al GWP absoluto para dióxido de carbono en un horizonte de tiempo de 100 años) de menos que 5.000.
15

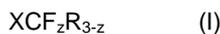
El documento de patente europea nº 0 964 845 describe un procedimiento para producir los pentafluoropropenos de la fórmula $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CF}_2$ en la que X es H o Cl, comprendiendo el procedimiento hidrohalar el $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ con hidrógeno a una temperatura elevada en la fase de vapor sobre un catalizador que comprende por lo menos un componente seleccionado entre el conjunto que consiste en metales elementales, óxidos de metales, halogenuros de metales y oxihalogenuros de metales; en que el metal de dicho componente de catalizador de hidrohalar se selecciona entre cobre, níquel, cromo y sus mezclas, y el halógeno de dichos halogenuros y de dichos oxihalogenuros se selecciona entre flúor, cloro y sus mezclas.
20

La patente de los EE.UU. 5.710.352 describe un método para la preparación de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-1233). El método para la preparación de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) comprende fluorar el 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) con fluoruro de hidrógeno en una fase de vapor en la presencia de un catalizador de fluoración, formando de esta manera un producto de reacción que comprende HCl, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-1233) y 1,3,3,3-tetrafluoropropano. El HCFC-1233 y cualquier cantidad de 1,3,3,3-tetrafluoropropano (HFC-1234) concomitantemente producido se reciclan para la fluoración ulterior mediante HF para un grado de conversión en HCC-240fa mayor que 99 %.
25 30

El documento WO2004/037752 describe unas composiciones del tipo de azeótropos que comprenden pentafluoropropano (HFO-1225) y un fluido seleccionado entre el conjunto que consiste en 3,3,3-trifluoropropano (HFO-1234zf), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropano (HFO-1234ze), y combinaciones de dos o más de ellos. También se proporcionan unos usos de los mismos incluyendo los usos como refrigerantes, agentes de expansión y soplado, composiciones atomizables, agentes supresores de la llama (ignífugantes) y similares.
35

SUMARIO DEL INVENTO

Un aspecto del presente invento proporciona una composición para impedir la oxidación de metales no féreos y sus aleaciones en estado fundido, tales como magnesio, cuando dichos metales son expuestos a condiciones de oxidación, tales como las de estar expuestos a un gas que contiene oxígeno (por ejemplo aire), comprendiendo dicha composición por lo menos una olefina fluorada, en que dicha olefina fluorada comprende uno o más compuestos que tienen la Fórmula I siguiente:
40



en la que X es un radical de C₁, C₂, C₃, C₄ o C₅ insaturado, sustituido o sin sustituir,

45 cada R es independientemente Cl, F, Br, I o H y z es de 1 a 3.

Las olefinas fluoradas más preferibles incluyen *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropano (*trans*-HFO-1234ze), *cis*-1,1,1,2,3-pentafluoropropano (*cis*-HFO-1225ye), 3-cloro-1,1,1-trifluoropropano (HFCO-1233xf), *cis*-1,1,1-trifluoro-3-cloro-propeno (*cis*-HFCO-1233zd), y *trans*-1,1,1-trifluoro-3-cloro-propeno (*trans*-HFCO-1233zd).

En ciertas realizaciones preferidas, por lo menos uno de los compuestos de la Fórmula I tiene por lo menos cuatro (4) sustituyentes con halógenos, al menos tres de los cuales son F, en ciertas formas de realización, el compuesto del presente invento no incluye ningún sustituyente con Br.
50

Para unas formas de realización en las que está presente por lo menos un sustituyente con Br, se prefiere que el compuesto no incluya hidrógeno. En dichas formas de realización, se prefiere también generalmente que el sustituyente con Br esté situado sobre un carbono insaturado, incluso más preferiblemente que el sustituyente con Br esté situado

sobre un carbono insaturado no terminal. Un compuesto particularmente preferido en esta clase es el $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$, incluyendo todos los isómeros.

En ciertas formas de realización preferidas, por lo menos un compuesto de Fórmula I se selecciona entre el conjunto que consiste en tetrafluoroprenos, fluorocloroprenos, pentafluoroprenos y combinaciones de éstos.

- 5 En ciertas formas preferidas de realización, la olefina fluorada se selecciona entre el conjunto que consiste en $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$.

En ciertas formas preferidas de realización, la composición comprende además por lo menos un gas portador seleccionado entre el conjunto que consiste en nitrógeno, dióxido de carbono, aire, un gas noble, y sus mezclas.

- 10 En ciertas formas de realización, se prefiere en alto grado que los compuestos de Fórmula I sean propenos, butenos, pentenos y hexenos que tengan de 3 a 5 sustituyentes con flúor, estando otros sustituyentes o bien presentes o no presentes. En ciertas formas preferidas de realización, ningún R es de Br, y preferiblemente el radical insaturado no contiene sustituyentes con Br. Entre los propenos, se encuentran unos fluorocloropropenos (tales como trifluoro-monocloropropenos (HFCO-1233)) e incluso de manera más preferible $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HFCO-1233xf), *cis*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HFCO-1233zd), y *trans*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HFCO-1233zd), y son especialmente preferidos en ciertas formas de realización.

- 15 En ciertas formas de realización, se prefieren unos pentafluoropropenos, incluyendo particularmente aquellos pentafluoropropenos en los que hay un sustituyente hidrógeno sobre el carbono insaturado terminal, tal como *cis*- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ (HFO-1225yc), particularmente puesto que los solicitantes han descubierto que tales compuestos tienen un grado de toxicidad relativamente bajo en comparación con por lo menos el compuesto $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (HFO-1225zc).

Entre los butenos, son especialmente preferidos los fluoroclorobutenos en ciertas formas de realización.

- 20 El término "HFO-1234" se usa aquí para referirse a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos se incluyen 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y tanto *cis* como *trans*-1,1,1,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze). El término HFO-1234ze se usa aquí genéricamente para referirse al 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, independientemente de que esté en la forma *cis* o *trans*. Los términos "*cis*-HFO-1234ze" y "*trans*-HFO-1234ze" se usan aquí para describir las formas *cis* y *trans* de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno respectivamente. Por lo tanto el término "HFO-1234ze" incluye dentro de su alcance al *cis*-HFO-1234ze, al *trans*-HFO-1234ze, y a todas las combinaciones y mezclas de éstos.

- 25 El término "HFCO-1233" se usa aquí para referirse a todos los trifluoro-monocloropropenos. Entre los trifluoro-monocloropropenos se incluyen 1,1,1-trifluoro-2-cloro-propeno (HFCO-1233xf) y tanto *cis*- como *trans*-1,1,1-trifluoro-3-cloro-propeno (HFCO-1233zd). El término HFCO-1233zd se usa aquí genéricamente para referirse al 1,1,1-trifluoro-3-cloro-propeno, independientemente de que esté en la forma *cis* o *trans*. Los términos "*cis* HFCO-1233zd" y "*trans*-HFCO-1233zd" se usan aquí para describir las formas *cis* y *trans* del 1,1,1-trifluoro-3-cloro-propeno, respectivamente. El término "HFCO-1233zd" incluye por lo tanto dentro de su alcance al *cis*-HFCO-1233zd, al *trans*-HFCO-1233zd y a todas las combinaciones y mezclas de éstos.

- 30 El término "HFO-1225" se usa aquí para referirse a todos los pentafluoropropenos. Entre dichas moléculas se incluyen el 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), y las formas tanto *cis* como *trans* del mismo. El término HFO-1225ye se usa por lo tanto aquí genéricamente para referirse al 1,1,1,2,3 pentafluoropropeno, independientemente de que esté en la forma *cis* o *trans*. El término "HFO-1225ye" incluye por lo tanto dentro de su alcance al *cis*-HFO-1225ye, al *trans*-HFO-1225ye y a todas las combinaciones y mezclas de éstos.

El presente invento proporciona también unos métodos y sistemas que utilizan las composiciones del presente invento, incluyendo unos métodos y sistemas para impedir la oxidación de metales no féreos fundidos.

- 40 Como se usa en el presente contexto, el término "aire" significa o bien aire del ambiente, aire seco o aire húmedo. Dichos compuestos tienen ventajosamente un potencial GWP excepcionalmente bajo y un punto de ebullición relativamente bajo, y son relativamente no tóxicos.

- 45 Además, este invento se refiere a una composición de un metal fundido que comprende un metal reactivo no férreo que tiene una película protectora sobre su superficie, la cual se forma por una reacción entre el metal y una composición olefínica fluorada del presente invento, siendo preferiblemente dicha composición olefínica fluorada efectiva en las circunstancias pretendidas para pasivar por lo menos parcialmente la superficie del metal, reduciendo de esta manera la reactividad química del metal, especialmente la actividad oxidante del metal.

En ciertas formas preferidas de realización, el metal se selecciona entre el conjunto que consiste en magnesio, aluminio, litio, y aleaciones de por lo menos uno de ellos.

- 50 De acuerdo con otro aspecto del invento, se proporciona un método para impedir la oxidación de un metal no férreo fundido expuesto a un gas que contiene oxígeno tal como aire, el cual comprende: (a) proporcionar un metal no férreo fundido, tal como magnesio, que tiene una superficie; (b) exponer dicha superficie a una capa de una composición olefínica fluorada gaseosa del presente invento, preferiblemente un gas que contiene uno o más de los compuestos *trans*-HFO-1234ze, *cis*-HFO-1225ye, HFCO-1233xf, *cis*-HFCO-1233zd, y *trans*-HFCO-1233zd; y (c) formar una película

oxidada sobre dicha superficie. En ciertos aspectos preferidos del método, la superficie expuesta del metal reactivo fundido es expuesta a, o puesta en contacto con, la composición olefínica fluorada gaseosa. Sin estar vinculado con o a cualquier teoría particular de funcionamiento, se cree que la composición olefínica fluorada, en unas formas preferidas de realización, reacciona con el metal para producir una película estable frente a la oxidación sobre su superficie. Por formación de esta película, el oxígeno existente en el aire puede ser separado de manera efectiva desde la superficie del metal reactivo fundido y de esta manera se puede impedir o por lo menos inhibir sustancialmente la oxidación del metal por el oxígeno.

De acuerdo con todavía otro aspecto del presente invento, se proporciona un método para extinguir un fuego sobre una superficie de un metal no férreo fundido, tal como magnesio, que comprende poner en contacto dicha superficie con una composición olefínica fluorada gaseosa del presente invento, que incluye preferiblemente una composición gaseosa que comprende uno o más tetrafluoropropeno(s), tales como *trans*-HFO-1234ze, *cis*-HFO-1225ye, HFC-1233xf, *cis*-HFCO-1233zd y *trans*-HFCO-1233zd.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN DEL INVENTO

Las composiciones olefínicas fluoradas del presente invento son eficaces generalmente como gases de cubrimiento para impedir la oxidación de metales reactivos fundidos cuando la superficie del metal es expuesta a una fuente de oxígeno, tal como aire. Como se usa en el presente contexto, el término "metal reactivo no férreo" significa un metal o una aleación que es sensible a una oxidación enérgica destructiva cuando se le expone al aire, tal como magnesio, aluminio o litio, o una aleación que comprende por lo menos uno de estos metales. Por razones de conveniencia, la siguiente descripción de formas ilustrativas de realización del invento se referirá al magnesio. Se entiende, sin embargo, que el presente invento se puede usar también con aluminio, litio u otro metal reactivo no férreo, o con una aleación que comprende por lo menos uno de estos metales.

Sin estar vinculado necesariamente con ninguna teoría, se cree que, por impedir la oxidación, la composición de gas de cubrimiento del presente invento es capaz de proteger al metal fundido con respecto de su inflamación. Tal como ocurre con los conocidos gases de cubrimiento que contienen flúor, se cree que las composiciones olefínicas fluoradas del presente invento pueden reaccionar con la superficie del metal fundido para crear una delgada capa o película de pasivación, que puede actuar como una barrera entre el metal y una fuente de oxígeno. En contraste con los convencionales compuestos de flúor que se usan en gases de cubrimiento, las olefinas fluoradas del presente invento son particularmente ventajosas por el hecho de que tienen un GWP relativamente bajo y un tiempo de vida atmosférica relativamente bajo, al mismo tiempo que son no tóxicas y eficaces en bajas concentraciones y tienen un bajo punto de ebullición.

En ciertas formas preferidas de realización, las composiciones del presente invento comprenden unas olefinas fluoradas que consisten en átomos de carbono, flúor y opcionalmente hidrógeno. En ciertas formas preferidas de realización, las olefinas fluoradas se seleccionan entre unas olefinas perfluoradas de C₂ – C₄. Sin embargo, son más preferidas las olefinas fluoradas de C₂ – C₄ que tienen por lo menos un átomo de hidrógeno. Ejemplos de preferidas olefinas fluoradas incluyen, pero no se limitan a, *trans*-HFO-1234ze, *cis*-HFO-1225ye, HFC-1233xf, *cis*-HFCO-1233zd, y *trans*-HFCO-1233zd.

Las composiciones olefínicas fluoradas del presente invento pueden incluir una mezcla de por lo menos una olefina fluorada y, opcionalmente, un gas portador. Los gases portadores preferidos incluyen, pero no se limitan a, nitrógeno, dióxido de carbono, aire y/o un gas noble tal como argón. Preferiblemente, la composición comprende una cantidad secundaria de por lo menos una olefina fluorada y una cantidad principal de un gas portador. En ciertas formas preferidas de realización, la composición comprende desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 2 por ciento en peso de por lo menos una olefina fluorada y desde aproximadamente 99,99 hasta aproximadamente 98 por ciento en peso de un gas portador.

Como se usa aquí el "GWP" es una medida relativa del potencial de calentamiento de un compuesto, basado en la estructura del compuesto. El concepto de GWP se desarrolló para comparar la capacidad de cada uno de los gases de invernadero para capturar calor en la atmósfera en relación con otro gas. Generalmente, el GWP para un gas de invernadero particular es la relación del calor que se atrapa por una unidad de masa del gas de invernadero con el de una unidad de masa de CO₂ durante un período de tiempo especificado. Más específicamente, el GWP de un compuesto, como ha sido definido por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change) en 1990 y puesto al día en la Comprobación Científica del Agotamiento de Ozono: 1998 (Organización Meteorológica Mundial, Comprobación Científica del Agotamiento de Ozono 1998, Proyecto Global de Investigación y Vigilancia del Ozono – Informe nº 44, Ginebra 1999), se calcula como el calentamiento debido a la liberación de 1 kilogramo de un compuesto en relación con el calentamiento debido a la liberación de 1 kilogramo de CO₂ a lo largo de un horizonte de tiempo de integración especificado (ITH):

$$GWP_x(t') = \frac{\int_0^{t'} F_x \exp(-t/\tau_x) dt}{\int_0^{t'} F_{CO_2} R(t) dt}$$

en donde **F** es el forzamiento radiante por unidad de masa de un compuesto (el cambio en el flujo de radiación a través de la atmósfera debido a la absorbencia de IR de ese compuesto), **C** es la concentración atmosférica de un compuesto, τ es el tiempo de vida atmosférica de un compuesto, **t** es el tiempo, y **x** es el compuesto que interesa.

- 5 El ITH comúnmente aceptado es de 100 años, que representa un compromiso entre los efectos a corto plazo (20 años) y los efectos a plazo más largo (500 años o más). Se supone que la concentración de un compuesto orgánico, x, en la atmósfera sigue una cinética de pseudo primer orden (es decir, una degradación exponencial). La concentración de CO₂ a lo largo del mismo intervalo de tiempo incorpora un modelo más complejo para el intercambio y la eliminación de CO₂ desde la atmósfera (el modelo de ciclo de carbono de Berna).
- 10 Las composiciones de gases de cubrimiento del presente invento incluyen preferiblemente aquellas composiciones en las que los compuestos olefínicos fluorados incluidos en ellas tienen un GWP de menos que aproximadamente 1.000, más preferiblemente de menos que aproximadamente 150 e incluso más preferiblemente de menos que aproximadamente 100. En ciertas formas preferidas de realización, cada uno de los componentes presentes en la composición en una cantidad sustancial tiene un GWP de menos que aproximadamente 1.000, más preferiblemente de menos que aproximadamente 150 e incluso más preferiblemente de menos de aproximadamente 100. En ciertas formas de realización altamente preferidas, cada uno de los componentes de la composición que está presente en más de una cantidad insustancial tiene un GWP de menos que aproximadamente 10, e incluso más preferiblemente de menos que aproximadamente 5. Como comparación, los GWP del CO₂, de ciertos gases de cubrimiento convencionales y de ciertos gases de cubrimiento del presente invento, se muestran en la Tabla A.
- 15

| TABLA A | | | |
|---|----------------|---|--------------------------|
| Compuesto | GWP (100 años) | Tiempo de vida atmosférica (años) | Punto de ebullición (°C) |
| CO ₂ | 1 | 100 - 150 | -78 |
| SF ₆ | 23.900 | 3.200 | -82 |
| NF ₃ | 10.800 | 740 | -121 |
| C ₂ F ₆ | 11.400 | 10.000 | -78 |
| HFC-134a | 1.600 | 13,6 | -26 |
| HFC-152a | 140 | 1,5 | -25 |
| HFE-7100 | 320 | 4,1 | 61 |
| SO ₂ F ₂ | 0,1 | se disipa con rapidez mediante hidrólisis y fotodegradación | -55 |
| C ₂ F ₅ C(O)CF(CF ₃) ₂ | 10 | 0,1 | 49 |
| HFO-1234yf | 4 | 0,04 | -30 |
| <i>trans</i> -HFO-1234ze | 6 | 0,05 | -18,4 |
| <i>cis</i> -HFO-1234ye | <15 | <0,1 | +2 |
| HFCO-1233xf | <20 | <0,1 | +12 |
| <i>cis</i> -HFCO-1233zd | <20 | <0,1 | +19 |
| <i>trans</i> -HFCO-1233zd | <20 | <0,1 | +19 |

20

Preferiblemente, las composiciones de gases de cubrimiento del presente invento incluyen aquellas composiciones en las que cada uno de los componentes olefínicos fluorados tiene un tiempo de vida atmosférica de menos que aproximadamente 20 (años), preferiblemente de menos que aproximadamente 10 (años), e incluso más preferiblemente de menos que aproximadamente 1 (año). Como se usa en el presente contexto, el concepto de "tiempo de vida

atmosférica" es la cantidad aproximada de tiempo que se necesitaría para que la concentración del compuesto descendiese hasta e^{-1} desde su valor inicial como resultado de haber sido convertido en otro compuesto químico (en que e es la base de los logaritmos naturales). El tiempo de vida atmosférica está relacionado estrechamente con el GWP puesto que unos tiempos de vida relativamente cortos limitan la duración en la que un reaccionante puede participar en una reacción.

Además, las composiciones preferidas de gases de cubrimiento del presente invento comprenden que hay más compuestos, en los que cada compuesto está presente en mas que una cantidad insustancial, que tienen un punto de ebullición de menos que aproximadamente 25°C, y de manera incluso más preferible de menos que aproximadamente 0°C. Los gases de cubrimiento que tienen unos puntos de ebullición cercanos a la temperatura ambiente o situados por encima de ésta (es decir, que son líquidos a la temperatura ambiente) requieren típicamente un equipo adicional de medición y dosificación para dispersar el material del gas de cubrimiento de una manera controlada sobre la superficie del metal fundido.

Preferiblemente, las olefinas fluoradas usadas en las presentes composiciones tienen una baja o ninguna toxicidad. A este respecto, se prefiere que los componentes olefínicos fluorados, que están presentes en las composiciones en más que una cantidad insustancial, tienen un valor de LC-50 de por lo menos aproximadamente 100.000 ppm (partes por millón) y más preferiblemente de al menos aproximadamente 200.000 ppm. Como se usa en el presente contexto, el término de "valor de LC-50" significa la concentración de la olefina fluorada en aire que matará a un 50 % de los individuos sometidos a ensayo (p.ej. ratones) cuando se administra como una única exposición (p.ej. 4 horas). Por ejemplo, se ha encontrado que el HFC-1234ze tiene una LC-50 durante 4 horas de por lo menos 100.000 y que el HFC-1234yf tiene una LC-50 durante 4 horas de por lo menos aproximadamente 200.000. Como comparación, la $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ (un gas de cubrimiento del tipo de fluorocetona vendido comercialmente por Minnesota Mining and Manufacturing Co. of St. Paul, Minnesota, bajo el nombre comercial Novec®) tiene una LC-50 durante 4 horas de aproximadamente 100.000. Otros compuestos, tales como el fluoruro de sulfuro, el fluoruro de nitrosilo y el trifluoruro de nitrógeno se sabe que son materiales tóxicos y/o peligrosos.

Otra medida de la toxicidad es el Nivel de Efecto Desfavorable No Observado (NOAEL, acrónimo de No Observed Adverse Effect Level) de un compuesto. Como se usa en el presente contexto, el término NOAEL se refiere a la máxima concentración o cantidad de una sustancia, encontrada por experimento u observación, que no causa ninguna alteración desfavorable detectable de la morfología, de la capacidad funcional, del crecimiento, del desarrollo o del intervalo de tiempo de vida del organismo diana en condiciones definidas de exposición. Para ensayos de sensibilización cardiaca, las NOAEL para HFO-1234yf y HFO-1234ze son mayores que 12 % en volumen. Como comparación, la NOAEL para $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ es solamente de 10 % en volumen.

Los solicitantes han encontrado que diferentes formas isómeras de ciertas olefinas fluoradas no poseen las mismas características ventajosas para aplicaciones como gases de cubrimiento. Por ejemplo, entre los isómeros de HFO-1225 el isómero HFO-1225zc es mucho más tóxico y por lo tanto mucho menos preferido que el isómero HFO-1225ye o HFO-1225yc. En ciertas formas preferidas de realización, el gas de cubrimiento se compone esencialmente de sólo un único isómero de olefina fluorada. Por ejemplo, en ciertas formas de realización el isómero *trans* de HFO-1234ze puede ser utilizado en el presente invento con mucho mayor éxito que el isómero *cis* relacionado o que las mezclas de los isómeros *cis* y *trans*. En particular, el isómero *trans* es más preferido no solo puesto que es menos tóxico que el isómero *cis*, sino también puesto que tiene un punto de ebullición normal más bajo (-18,4°C frente a 9°C para los isómeros *cis* y *trans* respectivamente). Este bajo punto de ebullición se correlaciona con una más alta presión de vapor del gas, que es ventajosa por el hecho de que el gas es medido y dosificado con facilidad al ser aplicado a un metal fundido. Las mezclas isoméricas de los isómeros *cis* y *trans* pueden ser problemáticas, puesto que los isómeros no tienen la misma presión de vapor, y por lo tanto no son dispersados uniformemente a partir de un recipiente. Esto quiere decir que el dispersamiento de la mezcla de isómeros desde un recipiente dará como resultado inicialmente un gas de cubrimiento que tenga una más alta concentración del isómero que hierve a una temperatura más baja y finalmente dará como resultado un gas de cubrimiento que tiene una concentración más alta del isómero que hierve a una temperatura más alta. Dicha mezcla hace más difícil mantener un flujo y una composición permanentemente estables.

EJEMPLOS

Ciertos aspectos del presente invento se ilustran adicionalmente, pero no están limitados por, los siguientes Ejemplos.

Ejemplos 1 – 5 demuestran la eficacia de una olefina fluorada como un gas de cubrimiento para Mg de acuerdo con el presente invento.

Ejemplo 1:

Un tubo de cuarzo que tenía un pocillo fue equipado con una fuente medida y dosificada de un gas de cubrimiento y con un termopar que fue colocado en el pocillo. El pocillo se llenó con alrededor de 0,2 a 0,3 g de trozos de magnesio sólido. El gas de cubrimiento era una mezcla de aire (un gas portador) y de *trans*-HFO-1234ze. El aire y el *trans*-HFO-1234ze fueron proporcionados a partir de cilindros separados y se controlaron las cantidades relativas de cada uno de ellos que entraban en la mezcla para dar una composición de aproximadamente 4,5 % de *trans*-HFO-1234ze en volumen.

El tubo que contenía el magnesio se colocó dentro de un horno. Se estableció entonces un flujo de gas de cubrimiento a través del tubo y por encima del pocillo que contenía el magnesio, de aproximadamente 1 litro/minuto. Luego, el horno fue calentado a aproximadamente 700°C. El flujo del gas de cubrimiento prosiguió hasta que se formó una película superficial sobre el magnesio o se inflamó el magnesio.

Después de que estuviera completo el ensayo, el magnesio se retiró del horno y se inspeccionó visualmente para determinar la calidad del gas de cubrimiento.

El magnesio contenía un revestimiento de color blanco (presumiblemente de MgO o MgF₂), indicando que el magnesio estaba bien protegido.

Ejemplo 2:

Se repitió el experimento del Ejemplo 1, excepto que el gas de cubrimiento contenía aproximadamente 1,5 % de *trans*-HFO-1234ze en volumen.

El magnesio contenía un revestimiento de color blanco y los trozos no se pegaban entre sí, indicando que el magnesio estaba bien protegido.

Ejemplo 3:

Se repitió el experimento del Ejemplo 1, excepto que el gas de cubrimiento contenía aproximadamente 0,5 % de *trans*-HFO-1234ze en volumen.

El magnesio contenía un revestimiento de color blanco y los trozos no se pegaban entre sí, indicando que el magnesio estaba bien protegido.

Ejemplo 4:

Se repitió el experimento del Ejemplo 1, excepto que el gas de cubrimiento contenía aproximadamente 0,2 % de *trans*-HFO-1234ze en volumen.

El magnesio contenía un revestimiento de color blanco con algunas motas oscuras, y los trozos no se pegaban entre sí, indicando que el magnesio estaba bien protegido.

Ejemplo 5:

Se repitió el experimento del Ejemplo 1, excepto que el gas de cubrimiento contenía aproximadamente 0,1 % de *trans*-HFO-1234ze en volumen.

El magnesio contenía un revestimiento de color blanco con unas pocas manchas de color pardo, indicando que el magnesio estaba protegido en general.

Ejemplos comparativos:

Los experimentos de los Ejemplos 1 – 5 se repitieron, excepto que el gas de cubrimiento contenía o bien SF₆ o HFC-134a.

Los resultados de los Ejemplos comparativos se proporcionan en la Tabla B. En general, los *trans*-HFO-1234ze, SF₆ y HFC-134a se comportaban bien como gases de cubrimiento en unas concentraciones de o por encima de aproximadamente 1,5 % en volumen. Sin embargo, el rendimiento de los diferentes gases de cubrimiento comenzó a variar con aproximadamente 0,5 % en volumen, comportándose el HFC-134a mejor que el SF₆, y comportándose el *trans*-HFO-1234ze mejor que el HFC-134a. Se cree que la capacidad del gas de cubrimiento para proteger al magnesio, y particularmente para impedir que el magnesio se inflame, corresponde a la cantidad de flúor que él proporciona para crear una barrera protectora. Por lo tanto, unos gases de cubrimiento que son más reactivos, tales como el *trans*-HFO-1234ze, son mejor apropiados para proteger al magnesio en comparación con gases más estables, tales como el SF₆.

TABLA B

| <i>% en volumen de fuente de F en aire</i> | <i>Fuente de F</i> | <i>Calidad de protección de Mg</i> |
|--|--------------------------|---|
| 4,5 | SF ₆ | revestimiento de color blanco; los trozos no se pegaban entre si |
| 4,5 | HFC-134a | revestimiento de color blanco; los trozos no se pegaban entre si |
| 4,5 | <i>trans</i> -HFO-1234ze | revestimiento de color blanco; los trozos no se pegaban entre si |
| 1,5 | SF ₆ | revestimiento de color blanco; los trozos no se pegaban entre si |
| 1.5 | HFC-134a | revestimiento de color blanco; los trozos no se pegaban entre si |
| 1,5 | <i>trans</i> -HFO-1234ze | revestimiento de color blanco; los trozos no se pegaban entre si |
| 0,43 | SF ₆ | revestimiento de color menos blanco; regiones de color parduzco; el Mg mantenía el brillo parcial |
| 0,60 | HFC-134a | revestimiento de color blanco sin motas de color pardo |
| 0,46 | <i>trans</i> -HFO-1234ze | revestimiento de color blanco sin motas de color pardo |
| 0,20 | SF ₆ | varias regiones de color parduzco, brillo muy pequeño, los trozos de Mg se pegaban entre sí |
| | HFC-134a | color blanco con manchas de color pardo, un par de trozos se pegaban entre sí |
| 0,18 | <i>trans</i> -HFO-1234ze | color blanco con motas oscuras, no había trozos pegados entre sí |
| 0,26 | | |
| 0,11 | SF ₆ | fallo; el Mg se inflamó |
| 0,10 | HFC-134a | manchas en su mayor parte de color pardo, protegidas en general |
| 0,09 | <i>trans</i> -HFO-1234ze | unas pocas manchas de color pardo, bien protegidas en general |

5 Habiendo descrito de esta manera unas pocas formas particulares de realización del invento, diversas alteraciones, modificaciones y mejoras se les ocurrirán con facilidad a los expertos en la especialidad. Se pretende que tales alteraciones, modificaciones y mejoras, como se hacen evidentes por esta divulgación, sean parte de esta descripción aunque no se señale aquí expresamente, y se pretende que estén dentro del espíritu del alcance del invento. Correspondientemente, la precedente descripción se da solamente a título de ejemplo, y no de modo limitativo. El invento está limitado solamente en lo definido en las siguientes reivindicaciones y equivalentes de ellas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de gas de cubrimiento para impedir la oxidación de metales no féreos y sus aleaciones en estado fundido cuando se exponen al aire, comprendiendo dicha composición por lo menos una olefina fluorada, en que dicha olefina fluorada comprende uno o más compuestos que tienen la Fórmula I:



en la que **X** es un radical de C₁, C₂, C₃, C₄ o C₅ insaturado, sustituido o sin sustituir, cada **R** es independientemente Cl, F, Br, I o H y **z** es de 1 a 3.

10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho por lo menos uno de dichos compuestos de la Fórmula I tiene por lo menos cuatro (4) sustituyentes con halógenos, en que por lo menos tres (3) de dichos sustituyentes con halógenos son sustituyentes con flúor.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que por lo menos un compuesto de la Fórmula I se selecciona entre el conjunto que consiste en tetrafluoropropenos, fluorocloropropenos, pentafluoropropenos y combinaciones de éstos.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha olefina fluorada se selecciona entre el conjunto que consiste en CF₃CF=CH₂, CF₃CH=CHF y CF₃CF=CHF.

15 5. La composición de gas de cubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que dicha composición comprende además por lo menos un gas portador seleccionado entre el conjunto que consiste en nitrógeno, dióxido de carbono, aire, un gas noble y mezclas de los mismos.

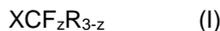
6. Un método para impedir la oxidación de un metal no férreo fundido expuesto al aire, que comprende:

(a) proporcionar un metal no férreo que tiene una superficie;

20 (b) exponer dicha superficie a una capa de una composición olefínica fluorada gaseosa;

(c) formar una película oxidada sobre dicha superficie,

en que dicha olefina fluorada es una olefina fluorada de C₂ - C₆ que comprende uno o más compuestos que tienen la Fórmula I:



en la que **X** es un radical de C₁, C₂, C₃, C₄ o C₅ insaturado, sustituido o sin sustituir, cada **R** es independientemente Cl, F, Br, I o H, y **z** es de 1 a 3.

30 7. Una composición de metal fundido que comprende un metal reactivo no férreo que tiene una película protectora sobre su superficie, en que dicha película es formada por una reacción entre el metal y una composición olefínica fluorada como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y dicha película impide la oxidación de dicho metal.

8. La composición de metal fundido de la reivindicación 7, en que dicho metal se selecciona entre el conjunto que consiste en magnesio, aluminio, litio, y aleaciones de por lo menos uno de ellos.