

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 290**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04** (2006.01)

**C11D 7/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2008 E 08761921 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2227511**

54 Título: **Composición basada en perfluorobutil éter**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.08.2014**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES  
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**LALLIER, JEAN-PIERRE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 484 290 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

Composición basada en perfluorobutil éter

- 5 La presente invención concierne a mezclas o a composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de perfluorobutil éter. Más particularmente tiene por objeto composiciones que comprenden al menos un éter de nonafluorobutil alquilo y un compuesto biodegradable.
- 10 La atmósfera terrestre bloquea la emisión de IR provenientes de la Tierra, lo que es el origen de un efecto invernadero y de una temperatura moderada, propicia para la vida. En la atmósfera, es principalmente el dióxido de carbono, el CO<sub>2</sub>, el responsable de este efecto invernadero natural. La emisión por parte del hombre de ciertos gases (entre ellos el CO<sub>2</sub> procedente de las energías fósiles) amplifica este efecto, provocando el recalentamiento del planeta con sus consecuencias sobre el clima: tormentas, inundaciones, variación de la superficie de la banquisa y retroceso de los glaciares.
- El protocolo de Kioto (1997) aspira a una reducción de la emisión de 6 gases con efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFC, PFC, SF<sub>6</sub>) en el periodo de 2008 / 2012, de un 5 % a nivel mundial con respecto a 1990 (año de referencia).
- 15 El efecto invernadero de un producto dado es cuantificado por su GWP (Global Warming Potential) que tiene en cuenta el efecto intrínseco de absorción de rayos por parte de la molécula, y también la duración de la vida de la molécula en la atmósfera (o lo que viene a ser lo mismo, de su concentración durante un periodo de tiempo considerado, lo más a menudo 1 siglo). Este GWP se proporciona con respecto al CO<sub>2</sub>, tomado como gas de referencia.
- 20 Los disolventes fluorados se han utilizado desde hace tiempo en las industrias de alta tecnología tales como la electrónica, la aeronáutica, la mecánica de precisión o el sector médico. En estos ámbitos, el objetivo sigue siendo el mismo, a saber, obtener una superficie con una elevada limpieza, ya se trate de eliminar suciedades grasas más o menos polares, partículas sólidas, flujo electrónico o agua.
- 25 En la limpieza de precisión a menudo estamos en presencia de piezas muy complejas provistas de ranuras, acanaladuras o huecos ciegos que el disolvente deberá imperativamente humedecer con el fin de ser eficaz en estos sitios difíciles. Los disolventes fluorados constituyen la familia disolventes que aporta el mejor humedecimiento posible de una superficie, lo que se traduce en unas tensiones superficiales muy bajas (18,4 mN/m para el HCFC 141 b y de 13,3 mN/m para el HFC 365 mfc, frente a 32,3 mN/m para el percloroetileno, otro disolvente de limpieza no fluorado, por ejemplo). Otra ventaja de un humedecimiento elevado es la obtención de un secado más rápido de los sustratos.
- 30 Con una masa molecular prácticamente idéntica, los disolventes fluorados tienen unas temperaturas de ebullición más bajas y unas tensiones de vapor más elevadas. Así, el HCFC 141 b ebulle a 32°C mientras que el cloroforno ebulle a 61°C; estas dos propiedades (bajo punto de ebullición y tensión de vapor elevada) son favorables para el uso de estos disolventes en máquinas industriales clásicas que funcionan con una fase de vapor que permite el aclarado, el secado de las piezas así como la regeneración del disolvente, que es permanentemente destilado. El proceso de funcionamiento de estas máquinas provistas de un potente sistema de refrigeración por condensación de los vapores en una serpentina minimiza el inconveniente de las fuertes tensiones de vapor utilizadas. Los industriales desean disoluciones de sustitución que puedan funcionar sobre sus parques de maquinaria existentes.
- 40 En el documento EP 1593 734 se divulgan composiciones azeotrópicas consistentes en tetrahidrofurano y perfluorobutil metil éter.
- El documento US 2005/090408 describe la adición de un alcohol o de un éter cíclico a un disolvente fluorado no polar con el fin de mejorar la solubilidad de los poliéteres perfluorados polares contenidos en el disolvente.
- Por otro lado, los hidrofluorocarbonos son ampliamente utilizados en refrigeración y en los procesos de transferencia de calor.
- 45 La presente invención proporciona composiciones con un bajo GWP y que tienen la ventaja de ser biodegradables.
- Las composiciones según la presente invención comprenden metiltetrahidrofurano y al menos un nonafluorobutil alquil éter de fórmula C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OR, representando R una cadena de alquilo saturada lineal o ramificada con entre 1 y 4 átomos de carbono. Ventajosamente, las composiciones comprenden un 5 - 40 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 60 - 95 % en peso de nonafluorobutil alquil éter de fórmula C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OR.
- 50 El metiltetrahidrofurano preferido es el 2-metiltetrahidrofurano.

De entre los nonafluorobutil alquil éteres de fórmula  $C_4F_9OR$ , se prefieren el nonafluorobutil metil éter y el nonafluorobutil etil éter.

Cualquiera que sea R, el nonafluorobutil alquil éter preferido consiste esencialmente en nonafluoro-n-butil alquil éter y nonafluoroisobutil alquil éter.

5 Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico son particularmente interesantes.

Cuando R es metilo, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico comprenden un 5 - 15 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 85 - 95 % en peso de nonafluorobutil metil éter. Una composición azeotrópica comprende un 8 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 92 % en peso de nonafluorobutil metil éter a una temperatura de ebullición de 59,7° C a la presión atmosférica.

10 Cuando R es etilo, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico comprenden un 10 - 40 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 60 - 90 % en peso de nonafluorobutil etil éter. Una composición azeotrópica comprende un 24,6 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 75,4 % en peso de nonafluorobutil etil éter a una temperatura de ebullición de 71,6°C a la presión atmosférica (103,3 kPa).

15 Una composición azeotrópica es una mezcla líquida de dos o varios compuestos con un punto de ebullición constante (es decir, sin tendencia a fraccionarse durante la ebullición o la evaporación), lo que puede estar por encima o por debajo de los puntos de ebullición de los respectivos compuestos. Así, la composición del vapor formado durante la evaporación es idéntica o prácticamente idéntica a la composición líquida inicial.

20 Una composición de tipo azeotrópico es una mezcla líquida de dos o varios compuestos con un punto de ebullición sustancialmente constante, es decir, que se comporta como una única composición. La determinación de una composición de tipo azeotrópico puede realizarse mediante evaporación o destilación, comparando la presión de vapor en el punto de ebullición o de rocío a una temperatura dada.

La utilización de un azeótropo es particularmente interesante en el caso de su uso industrial, para la regeneración de la composición, por ejemplo, cuando ésta está saturada de suciedades. Una simple destilación permite recuperar la composición azeotrópica inicial sin ningún fraccionamiento de los constituyentes.

25 Además, el 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF) presenta la ventaja de proceder de materias primas renovables tales como el furfural, obtenido partir de materiales celulósicos. Así, los polisacáridos de hemicelulosa son polímeros basados en azúcares que contienen cinco átomos de carbono. Cuando se calienta la hemicelulosa en presencia de ácido sulfúrico, se obtienen pentosas (azúcares que contienen cinco átomos de carbono) tales como la xilosa. Si se continúa la deshidratación térmica de la xilosa, esta se transforma en furfural.

30 Además de su bajo GWP y de su biodegradabilidad, ciertas composiciones según la presente invención son ininflamables (punto de inflamación en copa cerrada superior a 55°C de acuerdo con la norma ASTM D3828) y convenientes muy particularmente como disolventes de limpieza o como refrigerantes para aplicaciones de calefacción y de refrigeración. Igualmente pueden ser utilizadas como agentes de expansión.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 35 EJEMPLO 1

La temperatura de la mezcla líquida en ebullición se mide utilizando una técnica ebulométrica. El ebulómetro se carga inicialmente con una cantidad de nonafluorobutil metil éter y después se lleva a ebullición. La temperatura de ebullición a presión atmosférica se registra después de alcanzar el estado el equilibrio. A continuación se introduce una alícuota de metiltetrahidrofurano en el ebulómetro y se registra de nuevo la temperatura después de haber alcanzado el estado de equilibrio.

La tabla I recoge las mediciones del punto de ebullición a 103,3 kPa para diversas mezclas de nonafluorobutil metil éter y de metiltetrahidrofurano.

Tabla I

% en peso de nonafluorobutil metil éter	% en peso de metiltetrahidrofurano	Punto de ebullición (°C) a 103,3 kPa
100	0	61

% en peso de nonafluorobutil metil éter	% en peso de metiltetrahidrofurano	Punto de ebullición (°C) a 103,3 kPa
90	10	60,7
80	20	62,3
70	30	64,2
55	45	66,6
45	55	67,4
35	65	68,7
25	75	70,4
0	100	80

Una destilación fraccionada de una mezcla líquida que contiene un 50 % en peso de nonafluorobutil metil éter y un 50 % en peso de metiltetrahidrofurano ha puesto en evidencia una composición azeotrópica con un 92 % en peso de nonafluorobutil metil éter y un 8 % en peso de metiltetrahidrofurano, con un punto de ebullición de 59,7°C a una presión de 103,3 kPa.

## 5 EJEMPLO 2

Se procede a la ebuliometría como se describe en el ejemplo 1.

La tabla II recoge las mediciones del punto de ebullición a 103,3 kPa para diversas mezclas de nonafluorobutil etil éter y de metiltetrahidrofurano.

Tabla II

% en peso de nonafluorobutil etil éter	% en peso de metiltetrahidrofurano	Punto de ebullición (°C) a 103,3 kPa
100	0	75,7
88	12	72,9
78	22	72,2
70	30	72,2
60	40	72,6
50	50	73,1
40	60	74
0	100	80

10

Una destilación fraccionada de una mezcla líquida que contiene un 50 % en peso de nonafluorobutil etil éter y un 50 % en peso de metiltetrahidrofurano ha puesto en evidencia una composición azeotrópica con un 75,4 % en peso de nonafluorobutil etil éter y un 24,6 % en peso de metiltetrahidrofurano, con un punto de ebullición de 71,6°C a una presión de 103,3 kPa.

## 15 Modo operativo general para las pruebas de limpieza

Las placas de acero inoxidable de 2 x 5 cm son previamente desengrasadas con FORANE 141 b. Se pesa cada una de estas placas antes de la prueba, lo que constituye la tara. A continuación se untan por una sola cara con aceite REDUCTELF SP 460. Se pesa la placa untada con aceite y se deduce la cantidad de aceite untado por la diferencia con la tara. A continuación, se empapa durante 5 min, sin agitación, sin ultrasonidos, la placa untada con aceite en un vaso de precipitados que contiene 100 ml de la composición que se quiere evaluar. Una vez sacada, la placa se deja gotear sin ventilación durante 15 min y al final de este tiempo se determina por pesada la cantidad de aceite restante. Mediante la diferencia con la cantidad de aceite de inicial, se calcula el porcentaje de aceite eliminado.

20

**EJEMPLO 3**

Con una composición de nonafluorobutil metil éter, se obtiene un porcentaje nulo de aceite eliminado.

**EJEMPLO 4**

5 Con una composición que comprende un 8 % en peso de 2-MeTHF y un 92 % en peso de nonafluorobutil metil éter, se elimina un 75 % en peso de aceite. Un simple calentamiento a 45 °C, o una simple agitación, o incluso la aplicación de ultrasonidos a la temperatura ambiente (20 °C) permite eliminar la totalidad del aceite depositado. Por añadidura, no se observa la disolución de aceite sino el desprendimiento del aceite, que sube a la superficie del líquido (mecanismo de rolling up). Este mecanismo es más interesante que el de la solubilización, que conduce rápidamente a una saturación del disolvente.

10 Modo operativo general para las pruebas de disolución del aceite

Se introduce aceite de silicona (Crompton L9000-1000 de la compañía Crompton Corporation (Greenwich, EE.UU.) en 100 ml de la composición que se quiere evaluar y se determina la cantidad de aceite de silicona solubilizada instantáneamente a la temperatura ambiente (se expresa como el % de aceite solubilizado con respecto a la mezcla).

15 **EJEMPLO 5**

Con la composición azeotrópica de un 75,4 % en peso de nonafluorobutil etil éter y un 24,6 % en peso de metiltetrahidrofurano, se ha solubilizado más del 17 % en peso del aceite.

**EJEMPLO 6**

Con el nonafluorobutil etil éter, se ha solubilizado más del 2 % en peso del aceite y se observa una desmixtura.

20

## REIVINDICACIONES

1. Composiciones que comprenden metiltetrahidrofurano y al menos un nonafluorobutil alquil éter de fórmula  $C_4F_9OR$ , representando R una cadena de alquilo saturada lineal o ramificada con entre 1 y 4 átomos de carbono.
- 5 2. Composiciones según la reivindicación 1 **caracterizadas por que** comprenden un 5 - 40 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 60 - 95 % en peso de nonafluorobutil alquil éter de fórmula  $C_4F_9OR$ .
3. Composiciones según la reivindicación 1 o 2 **caracterizadas por que** el nonafluorobutil alquil éter de fórmula  $C_4F_9OR$  es el nonafluorobutil metil éter y el nonafluorobutil etil éter.
4. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizadas por que** el nonafluorobutil alquil éter consiste esencialmente en nonafluoro-n-butil alquil éter y en nonafluoroisobutil alquil éter.
- 10 5. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizadas por que** son azeotrópicas o de tipo azeotrópico.
6. Composiciones según la reivindicación 5 **caracterizadas por que** comprenden un 5 - 15 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 85 - 95 % en peso de nonafluorobutil metil éter.
- 15 7. Composición azeotrópica que comprende un 8 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 92 % en peso de nonafluorobutil metil éter, con una temperatura de ebullición de 59,7°C a la presión atmosférica (103,3 kPa).
8. Composiciones según la reivindicación 5 **caracterizadas por que** comprenden un 10 - 40 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 60 - 90 % en peso de nonafluorobutil etil éter.
9. Composición azeotrópica que comprende un 24,6 % en peso de metiltetrahidrofurano y un 75,4 % en peso de nonafluorobutil etil éter, con una temperatura de ebullición de 71,6° C a la presión atmosférica (103,3 kPa).
- 20 10. Refrigerante **caracterizado por que** comprende una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
11. Disolvente **caracterizado por que** comprende una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.