

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 936**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01)
A61Q 11/00 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)
A61Q 15/00 (2006.01)
A61Q 13/00 (2006.01)
A61Q 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005 E 10011630 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2277969**

54 Título: **Composiciones que contienen olefinas sustituidas con flúor**

30 Prioridad:

29.04.2004 US 837525

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

24.11.2015

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**PHAM, HANG T. y
SINGH, RAJIV R.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 551 936 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 que contienen olefinas sustituidas con flúor

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a composiciones que son útiles como agentes propelentes.

5 ANTECEDENTES DE LA INTENCIÓN

Los fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado un amplio uso en muchas aplicaciones comerciales e industriales. Por ejemplo, fluidos basados en fluorocarbonos se utilizan con frecuencia como un fluido de trabajo en sistemas tales como aire acondicionado, bomba de calor y aplicaciones de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor es uno de los métodos tipo más comúnmente utilizado lograr un enfriamiento o calentamiento en un sistema de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor implica habitualmente el cambio de fase del refrigerante del líquido a la fase vapor a través de la absorción de calor a una presión relativamente baja y luego a partir del vapor a la fase líquida a través de la separación de calor a una presión y una temperatura relativamente bajas, comprimiendo el vapor a una presión relativamente elevada, condensando el vapor a la fase líquida a través de la separación de calor a esta presión y temperatura relativamente elevada, y luego reduciendo la presión para iniciar de nuevo el ciclo.

Mientras que el propósito primario de la refrigeración es extraer calor de un objeto u otro fluido a una temperatura relativamente baja, el propósito primario de una bomba de calor es añadir calor a una temperatura más alta en relación con el entorno.

Determinados fluorocarbonos han sido un componente preferido en muchos fluidos de intercambio de calor tales como refrigerantes, durante muchos años y en muchas aplicaciones. Por, ejemplo, fluoroalcanos tales como derivados de clorofluorometano y clorofluoroetano han adquirido un amplio uso como refrigerantes en aplicaciones que incluyen aplicaciones de aire acondicionado y bombas de calor debido a su combinación única de propiedades químicas y físicas. Muchos de los refrigerantes utilizados comúnmente en los sistemas de compresión de vapor son fluidos de un solo componente o mezclas azeotrópicas.

La preocupación ha aumentado en los últimos años acerca de los posibles daños a la atmósfera y el clima en la Tierra, y determinados compuestos a base de cloro han sido identificados como particularmente problemáticos en este sentido. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFC), hidroclofluorocarbonos (HCFC) y similares) como refrigerantes en sistemas de aire acondicionado y de refrigeración ha sido desaprobado debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociadas con muchos compuestos de este tipo. Por lo tanto ha habido una creciente necesidad de nuevos compuestos de fluorocarbonos y de hidrofurocarbonos y composiciones que ofrezcan alternativas para aplicaciones de refrigeración y de bomba de calor. Por ejemplo, se ha vuelto deseable actualizar los sistemas de refrigeración que contienen cloro reemplazando los refrigerantes que contienen cloro por compuestos que no contienen cloro, los cuales no agotarán la capa de ozono tales como los hidrofurocarbonos (HFCs).

En general se considera importante, sin embargo, que cualquier refrigerante sustituto potencial deba de poseer también aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente utilizados tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, toxicidad baja o nula, no inflamabilidad y compatibilidad con los lubricantes, entre otros.

La solicitante ha llegado a apreciar que la compatibilidad con los lubricantes es de particular importancia en muchas de las aplicaciones. Más particularmente, es altamente deseable para los fluidos de refrigeración que sean compatibles con el lubricante utilizado en la unidad compresora, utilizada en la mayoría de los sistemas de refrigeración. Lamentablemente, muchos fluidos de refrigeración que no contienen cloro, incluyendo HFCs, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes utilizados tradicionalmente con CFCs y HFCs, incluyendo, por ejemplo, aceites minerales, alquilbencenos o poli(alfa-olefinas). Con el fin de que una combinación fluido de refrigeración-lubricante trabaje a un nivel deseable de manera eficiente dentro de un sistema de refrigeración por compresión, aire acondicionado y/o de bomba de calor, el lubricante debería ser lo suficientemente soluble en el líquido de refrigeración dentro de una amplia gama de temperaturas de trabajo. Esta solubilidad reduce la viscosidad del lubricante y permite que fluya más fácilmente por todo el sistema. En ausencia de esta solubilidad, los lubricantes tienden a quedar atrapados en las bobinas del evaporador del sistema de refrigeración, aire acondicionado o de bomba de calor, así como en otras partes del sistema y, por lo tanto, reducen la eficiencia del sistema.

En cuanto a la eficiencia en uso, es importante señalar que una pérdida en el rendimiento refrigerante termodinámico o eficiencia energética puede tener impactos ambientales secundarios a través de un uso incrementado de combustibles fósiles que surge de una mayor demanda de energía eléctrica.

Además, se considera generalmente deseable para los sustitutos de refrigerantes de CFC que sean eficaces sin grandes cambios de ingeniería a la tecnología de compresión de vapor convencional utilizada actualmente con los refrigerantes de CFC.

5 La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente aplicaciones de transferencia de calor, el uso de composiciones, que no sean inflamables. Por lo tanto, frecuentemente es beneficioso utilizar en composiciones de este tipo compuestos que no sean inflamables. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones, que se determina que no son inflamables, según se determina de acuerdo con la norma ASTM E-681 de 2002, que se incorpora aquí como referencia. Desgraciadamente, muchos HFC, que de otro modo podría ser deseable utilizarlos en composiciones refrigerantes, no son no inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno inflamables y, por lo tanto, no es viable para uso en muchas aplicaciones.

10 Fluoroalquenos superiores, es decir, alquenos sustituidos con flúor que tienen al menos cinco átomos de carbono, han sido sugeridos para su uso como refrigerantes. La patente de EE.UU. nº 4.788.352 – Smutny, está dirigida a la producción de compuestos C₅ a C₈ fluorados que tiene al menos cierto grado de insaturación. La patente de Smutny identifica estas olefinas superiores como que son conocidas por tener utilidad como refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes y compuestos intermedios en diversas reacciones químicas. (Véase la columna 1, líneas 11 - 22).

15 Mientras que las olefinas fluoradas descritas en Smutny pueden tener un cierto nivel de eficacia en aplicaciones de transferencia de calor, se cree que este tipo de compuestos puede tener también ciertas desventajas. Por ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar los sustratos, particularmente plásticos de uso general tales como resinas acrílicas y resinas ABS. Además, los compuestos olefinicos superiores descritos en Smutny pueden ser también indeseables en determinadas aplicaciones debido al nivel potencial de toxicidad de estos compuestos que pueden surgir como resultado de una actividad plaguicida señalada en Smutny. También, este tipo de compuestos puede tener un punto de ebullición que es demasiado elevado para hacerlos útiles como refrigerante en determinadas aplicaciones.

20 Derivados de bromofluorometano y bromoclorofluorometano, particularmente bromotrifluorometano (Halon 1301) y bromoclorodifluorometano (Halon 1211) han adquirido un amplio uso como agentes extintores de incendio en zonas cerradas tales como cabinas de aeronaves y salas de ordenadores. Sin embargo, se está eliminando el uso de diversos halones debido a su elevado agotamiento del ozono. Además, dado que los halones se utilizan frecuentemente en áreas en las que están presentes seres humanos, sustitutos adecuados también deben ser seguros para los seres humanos a concentraciones necesarias para suprimir o extinguir el fuego.

25 El documento US 3.884.828 describe un producto de aerosol que incluye un agente propulsor que comprende 3,3,3-trifluoropropeno.

30 El documento US 6.300.378 describe el uso de aditivos de halocarbono con contenido en bromo tales como alquenos con contenido en bromo, que se pueden utilizar para disminuir o eliminar la inflamabilidad de refrigerantes, agentes de soplado de espuma, agentes de limpieza (disolventes), agentes propelentes de aerosol y esterilizantes.

35 El documento WO 2005/103191, que se puede citar contra la presente invención bajo el Artículo 54(3) CPE, describe composiciones de tipo azeótropo que comprenden HFC-152a, CF₃I y trans-HFO-1234ze (trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

40 El documento WO 2005/103192, que se puede citar contra la presente invención bajo el Artículo 54(3) CPE, describe composiciones de tipo azeótropo que comprenden CF₃I y trans-HFO-1234ze.

45 El documento WO 2004/037752, que se puede citar contra la presente invención bajo el Artículo 54(3) CPE, describe composiciones de tipo azeótropo que comprenden un pentafluoropropeno (HFO-1225) y trans-HFO-1234ze.

SUMARIO

La solicitante ha encontrado que composiciones que comprenden trans-HFO-1234ze son útiles como agentes propelentes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

50 LAS COMPOSICIONES

La presente invención se dirige al uso de composiciones que comprenden trans-HFO-1234ze como agentes propelentes. La invención también se refiere a composiciones pulverizables que comprenden un tetrafluoropropeno (HFO-1234) y un beta-agonista o corticosteroide, y una composición pulverizable que comprende un tetrafluoropropeno (HFO-1234), que son útiles en aerosoles industriales, limpiadores de contacto, pulverizadores, productos domésticos e inhaladores de dosis precisa.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender uno o más tetrafluoropropenos. El término "HFO-1234" se utiliza en esta memoria para referirse a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos, son particularmente preferidos tanto cis- como trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze). El término HFO-1234ze se utiliza en esta memoria genéricamente para referirse a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, independientemente de si está en la forma cis o trans. Los términos "cisHFO-1234ze" y "transHFO-1234ze" se utilizan en esta memoria para describir las formas cis y trans de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, respectivamente. El término "HFO-1234ze", por lo tanto, incluye dentro de su alcance cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze, y todas las combinaciones y mezclas de los mismos.

Aunque las propiedades de cisHFO-1234ze y transHFO-1234ze difieren al menos en algunos aspectos, se contempla que cada uno de estos compuestos es adaptable para su uso, ya sea solos o junto con otros compuestos, incluyendo su estereoisómero.

Por consiguiente, ha de entenderse que los términos "HFO-1234ze" y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se refieren a los dos estereoisómeros, y el uso de este término pretende indicar que cada una de las formas cis y trans se aplica y/o es útil para el propósito indicado, a menos que se indique lo contrario.

Compuestos de HFO-1234 son materiales conocidos y están listados en las bases de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ mediante fluoración catalítica en fase vapor de diversos compuestos C_3 que contienen halógeno, saturados e insaturados, se describe en las patentes de EE.UU. nº 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia.

El documento EP 974 571 describe la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en fase vapor con un catalizador a base de cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una disolución alcohólica de KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Además, métodos para la producción de compuestos de acuerdo con la presente invención se describen en general en relación con la solicitud de patente de Estados Unidos, en tramitación, titulada "Process for Producing Fluoropropenes" con el número de expediente del Agente (H0003789 (26267)).

Se piensa que las presentes composiciones, en particular las que comprenden HFO-1234ze, poseen propiedades que son ventajosas por un cierto número de razones importantes. Por ejemplo, la solicitante cree, basándose al menos en parte en modelos matemáticos, que las fluoro-olefinas de la presente invención no tendrán un efecto negativo sustancial sobre la química atmosférica, siendo contribuyentes despreciables en el agotamiento del ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Por lo tanto, las composiciones preferidas de la presente invención tienen la ventaja de no contribuir sustancialmente en el agotamiento del ozono. Las composiciones preferidas tampoco contribuyen sustancialmente en el calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

En determinadas formas preferidas, las composiciones de la presente invención tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que aproximadamente 1000, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 500 y aún más preferiblemente no mayor que aproximadamente 150. En determinadas realizaciones, el GWP de las presentes composiciones no es mayor que aproximadamente 100 y aún más preferiblemente no es mayor que aproximadamente 75. Tal como se utiliza en esta memoria, el "GWP" se mide en relación con el del dióxido de carbono y en un horizonte temporal de 100 años, según se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

En determinadas formas preferidas, las presentes composiciones también tienen preferiblemente un Potencial de Agotamiento del Ozono (ODP) no mayor que 0,05, más preferiblemente no mayor que 0,02 e incluso más preferiblemente de aproximadamente cero. Tal como se utiliza en esta memoria, el "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

La cantidad de HFO-1234 contenida en las presentes composiciones puede variar ampliamente, dependiendo de la aplicación particular, y composiciones que contienen más de cantidades traza y menos de 100% del compuesto están dentro del amplio alcance de la presente invención. Además de ello, las composiciones de la presente invención pueden ser azeotrópicas, de tipo azeotrópico o no azeotrópicas. En realizaciones preferidas, las presentes

composiciones comprenden HFO-1234, preferiblemente HFO-1234ze, en cantidades de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 99% en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 95%. En las presentes composiciones pueden incluirse muchos compuestos adicionales, y la presencia de todos estos compuestos se encuentra dentro del amplio alcance de la invención. En determinadas realizaciones preferidas, las presentes composiciones incluyen, además de HFO-1234ze, uno o más de los siguientes:

Difluorometano (HFC-32)

Pentafluoroetano (HFC-125)

1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)

1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)

Difluoroetano (HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)

1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)

1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)

Agua

CO₂

La cantidad relativa de cualquiera de los componentes indicados anteriormente, así como cualesquiera componentes adicionales que se pueden incluir en las presentes composiciones, puede variar ampliamente dentro del amplio alcance general de la presente invención de acuerdo con la aplicación particular para la composición, y todas estas cantidades relativas se consideran dentro del alcance de la misma.

COMPOSICIONES DE AGENTES PROPELENTES Y DE AEROSOL

La presente invención proporciona composiciones propelentes que comprenden o consisten esencialmente en una composición de la presente invención, siendo dicha composición propelente preferiblemente una composición pulverizable. Las composiciones propelentes de la presente invención comprenden preferiblemente un material a pulverizar y un propelente que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en una composición de acuerdo con la presente invención. Ingredientes inertes, disolventes y otros materiales también pueden estar presentes en la mezcla pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Materiales adecuados a pulverizar incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, lacas para el cabello, limpiadores y agentes de pulido, así como materiales medicinales tales como componentes anti-asma, componentes anti-halitosis y cualquier otra medicación o similares, que incluyen preferiblemente cualquier otro medicamento o agente destinado a ser inhalado. El medicamento u otro agente terapéutico está presente preferiblemente en la composición en una cantidad terapéutica, comprendiendo una parte sustancial del resto de la composición un compuesto de la presente invención, preferiblemente HFO-1234, e incluso más preferiblemente HFO-1234ze

Los productos en aerosol para uso industrial, de consumo o médico contienen típicamente uno o más propelentes junto con uno o más ingredientes activos, ingredientes inertes o disolventes. El propelente proporciona la fuerza que expulsa el producto en forma de aerosol. Mientras que algunos productos de aerosol son propulsados con gases comprimidos tales como dióxido de carbono, nitrógeno, óxido nitroso e incluso aire, los aerosoles más comerciales utilizan propelentes de gas licuado. Los propelentes de gas licuado más utilizados son hidrocarburos tales como butano, isobutano y propano. También se utilizan éter de dimetilo y HFC-152a (1,1-difluoroetano), ya sea solos o en mezclas con los propelentes de hidrocarburos. Desgraciadamente, todos estos propelentes de gas licuado son altamente inflamables y su incorporación en formulaciones de aerosol resultará a menudo en productos de aerosol inflamables.

La solicitante ha llegado a apreciar la continua necesidad de propelentes de gas licuado no inflamables con los que formular productos de aerosol. La presente invención proporciona composiciones de la presente invención, en particular y preferiblemente composiciones que comprenden HFO-1234, e incluso más preferiblemente HFO-1234ze, para su uso en determinados productos de aerosol industriales, incluyendo, por ejemplo, limpiadores de pulverización, lubricantes, y similares, y en aerosoles medicinales, incluyendo, por ejemplo, para administrar medicamentos a los pulmones o membranas mucosas. Ejemplos de esto incluyen inhaladores de dosis precisas

(MDIs) para el tratamiento del asma y otras enfermedades pulmonares obstructivas crónicas y para el suministro de medicamentos a las membranas mucosas accesibles o por vía intranasal.

5 Por lo tanto, es posible tratar dolencias, enfermedades y similares problemas relacionados con la salud de un organismo (tal como un ser humano o animal) aplicando una composición de la presente invención que contiene un medicamento u otro componente terapéutico al organismo en necesidad de tratamiento. La etapa de aplicar la presente composición puede comprender proporcionar un MDI que contiene la composición de la presente invención (por ejemplo, introducir la composición en el MDI) y luego descargar la presente composición de la MDI.

10 Las composiciones de la presente invención, particularmente composiciones que comprenden o que consisten esencialmente en HFO-1234ze, son capaces de proporcionar un propelente de gas licuado, no inflamable, y aerosoles que no contribuyen sustancialmente en el calentamiento global. Las presentes composiciones pueden utilizarse para formular una diversidad de aerosoles industriales u otras composiciones pulverizables tales como limpiadores de contacto, pulverizadores, sprays lubricantes y similares, y aerosoles de consumo tales como productos de cuidado personal, productos domésticos y productos de automoción. HFO-1234ze se prefiere particularmente para su uso como un componente importante de las composiciones propelentes para aerosoles medicinales tales como inhaladores de dosis precisa. El aerosol medicinal y/o propelente y/o composiciones pulverizables de la presente invención en muchas aplicaciones incluyen, además de un compuesto de la invención (preferiblemente HFO-1234ze), un medicamento tal como un beta-agonista, un corticosteroide u otro medicamento y, opcionalmente, otros ingredientes, tales como tensioactivos, disolventes, otros propelentes, aromatizantes y otros excipientes. Las composiciones de la presente invención, a diferencia de muchas composiciones previamente utilizadas en estas aplicaciones, tienen buenas propiedades medioambientales y no son considerados como potenciales contribuyentes al calentamiento global. Por lo tanto, las presentes composiciones proporcionan en determinadas realizaciones preferidas sustancialmente propelentes de gas licuado no inflamables, que tiene muy bajos potenciales del Calentamiento Global.

EJEMPLOS

25 Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

30 El coeficiente de rendimiento (COP) es una medida de rendimiento refrigerante universalmente aceptada, especialmente útil en la representación de la eficiencia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo de calentamiento o refrigeración específico que implica la evaporación o condensación del refrigerante. En la ingeniería de la refrigeración, esta expresión expresa la relación de refrigeración útil a la energía aplicada por el compresor en la compresión del vapor. La capacidad de un refrigerante representa la cantidad de refrigeración o calentamiento que ofrece y proporciona una cierta medida de la capacidad de un compresor de bombear cantidades de calor para un caudal volumétrico dado de refrigerante. En otras palabras, dado un compresor específico, un refrigerante con una capacidad superior entregará más potencia de refrigeración o calefacción. Un medio para estimar el COP de un refrigerante en condiciones específicas de trabajo es de las propiedades termodinámicas del refrigerante utilizando técnicas estándares de análisis del ciclo de refrigeración (véase, por ejemplo, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

40 Se proporciona un sistema de ciclo de refrigeración / aire acondicionado en donde la temperatura del condensador es de aproximadamente 150°F (65,5°C) y la temperatura del evaporador es de aproximadamente -35°F (-37,2°C) bajo compresión nominalmente isentrópica con una temperatura de entrada del compresor de aproximadamente 50°F (10°C). El COP se determina para varias composiciones de la presente invención a lo largo de un intervalo de temperaturas del condensador y del evaporador reseñado en la Tabla I que figura a continuación, sobre la base de HFC-134a que tiene un valor COP de 1,00, un valor de capacidad de 1,00 y una temperatura de descarga de 175°F (79,4°C).

TABLA I

COMPOSICIÓN REFRIGERANTE	COP relativo	CAPACIDAD relativa	TEMPERATURA DE DESCARGA (°F)
<u>HFO 1225ye</u>	<u>1,02</u>	<u>0,76</u>	<u>158 (70°C)</u>
<u>HFO trans-1234ze</u>	<u>1,04</u>	<u>0,70</u>	<u>165 (73,8°C)</u>
<u>HFO cis-1234ze</u>	<u>1,13</u>	<u>0,36</u>	<u>155 (68,3°C)</u>

HFO 1234yf	0,98	1,10	168 (75,5°C)
------------	------	------	--------------

Este ejemplo demuestra que determinados compuestos preferidos para su uso con las presentes composiciones tienen cada uno una mejor eficiencia energética que HFC-134a (1,02, 1,04 y 1,13 en comparación con 1,00) y el compresor utilizando las presentes composiciones refrigerantes producirá temperaturas de descarga (158 (70°C), 165 (73,8°C) y 155 (68,3°C) en comparación con 175 (79,4°C)), lo cual es ventajoso puesto que es probable que un resultado de este tipo conduzca a problemas de mantenimiento reducidos.

EJEMPLO DE REFERENCIA 2

Se somete a ensayo la miscibilidad de HFO-1225ye y HFO-1234ze con diversos lubricantes de refrigeración. Los lubricantes sometidos a ensayo son aceite mineral (C3), alquil-benceno (Zerol 150), aceite éster (Mobil EAL 22 cc y Sollest 120), aceite de polialquilenglicol (PAG) (Aceite de refrigeración Goodwrench para sistemas 134a) y un aceite de poli(alfa-olefina) (CP-6005-100). Para cada una de las combinaciones de refrigerante/aceite, se someten a ensayo tres composiciones, a saber 5, 20 y 50 por ciento en peso de lubricante, siendo el resto de cada una el compuesto de la presente invención que se está sometiendo a ensayo.

Las composiciones lubricantes se colocan en tubos de vidrio de paredes pesadas. Se hace el vacío en los tubos, se añade el compuesto refrigerante de acuerdo con la presente invención y los tubos se sellan. Los tubos se disponen entonces en una cámara ambiental con baño de aire, cuya temperatura es variada desde aproximadamente -50°C a 70°C. A intervalos de aproximadamente 10°C se realizan observaciones visuales de los contenidos de los tubos en cuanto a la existencia de una o más fases líquidas. En un caso en el que se observa más de una fase líquida, se reseña que la mezcla es inmisible. En un caso en el que sólo se observa una fase líquida, se reseña que la mezcla es miscible. En aquellos casos en los que se observaron dos fases líquidas, pero con una de las fases líquidas ocupando solamente un volumen muy pequeño, se reseña que la mezcla es parcialmente miscible.

Los lubricantes de polialquilenglicol y aceite éster se consideraron miscibles en todas las proporciones ensayadas en todos los intervalos de temperatura, excepto que para las mezclas de HFO-1225ye con polialquilenglicol, se encontró que la mezcla de refrigerante era inmisible en el intervalo de temperatura de -50°C a -30°C y era parcialmente miscible a lo largo de -20 a 50°C. A una concentración de 50 por ciento en peso del PAG en refrigerante y a 60°, la mezcla de refrigerante/PAG era miscible. A 70°C era miscible desde 5 por ciento en peso de lubricante en el refrigerante a 50 por ciento en peso de lubricante en el refrigerante.

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

La compatibilidad de los compuestos y composiciones refrigerantes de la presente invención con aceites lubricantes de PAG mientras está en contacto con metales utilizados en sistemas de refrigeración y aire acondicionado se somete a ensayo a 350°C, lo que representa unas condiciones mucho más rigurosas que las que se encuentran en muchas aplicaciones de refrigeración y aire acondicionado.

Cupones de aluminio, cobre y acero se añaden a tubos de vidrio de pared gruesa. Se añaden dos gramos de aceite a los tubos. Se hace luego el vacío en los tubos y se añade un gramo de refrigerante. Los tubos se ponen en un horno a 350°F (176,6°C) durante una semana y se realizan observaciones visuales. Al final del período de exposición, se retiran los tubos

Este procedimiento se realiza para las siguientes combinaciones de aceite y el compuesto de la presente invención:

- a) HFO-1234ze y aceite de PAG GM Goodwrench
- b) HFO1243zf y aceite de PAG GM Goodwrench
- c) HFO-1234ze y aceite de PAG MOPAR-56
- d) HFO-1243zf y aceite de PAG MOPAR-56
- e) HFO-1225ye y aceite de PAG MOPAR-56

En todos los casos, existe un cambio mínimo en el aspecto de los contenidos del tubo. Esto indica que los compuestos y composiciones refrigerantes de la presente invención son estables en contacto con el aluminio, el acero y el cobre encontrados en los sistemas de refrigeración y aire acondicionado, y los tipos de aceites lubricantes que puedan ser incluidos en tales composiciones o se utilizan con tales composiciones en estos tipos de sistemas.

EJEMPLO DE REFERENCIA 4 - ESPUMA DE POLIOL

Este ejemplo ilustra el uso de agente de soplado de acuerdo con una de las formas de realización preferidas de la

ES 2 551 936 T3

presente invención, a saber, el uso de HFO-1234ze, y la producción de espumas de polioliol de acuerdo con la presente invención. Los componentes de una formulación de espuma de polioliol se preparan de acuerdo con la siguiente tabla:

	<u>Componente de Polioliol *</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Voranol 490	50
	Voranol 391	50
	Agua	0,5
	B-8462 (tensioactivo)	2,0
	Polycat 8	0,3
10	Polycat 41	3,0
	HFO-1234ze	35
	Total	140,8
	<u>Isocianato</u>	
	M-20S	123.8 Índice 1,10

15 * Voranol 490 es un polioliol basado en sacarosa y Voranol 391 es un polioliol basado en toluendiamina, y cada uno son de Dow Chemical. B-8462 es un tensioactivo disponible de Degussa-Goldschmidt. Los catalizadores Polycat están basados en amina terciaria y están disponibles de Air Products. Isocianato M-20S es un producto de Bayer LLC.

20 La espuma se prepara mezclando primero los ingredientes de la misma, pero sin la adición de agente de soplado. Dos tubos de Fisher-Porter se llenan cada uno con aproximadamente 52,6 gramos de la mezcla de polioliol (sin agente de soplado) y se sellan y colocan en un refrigerador para enfriar y formar un ligero vacío. Utilizando buretas de gas, se añaden aproximadamente 17,4 gramos de HFO-1234ze a cada uno de los tubos y los tubos se colocan después en un baño de ultrasonidos en agua caliente y se deja reposar durante 30 minutos. La disolución producida es nebulosa, una medición de la presión de vapor a temperatura ambiente indica una presión de vapor de aproximadamente 70 psig (4,8 bares), lo que indica que el agente de expansión no está en disolución. Los tubos se colocan entonces en un congelador a 27°F (-2,7°C) durante 2 horas. Se mide de nuevo la presión de vapor y se encontró que 14 psig (0,96 bares). La mezcla de isocianato, aproximadamente 87,9 gramos, se coloca en un recipiente de metal y se coloca en un refrigerador y se deja enfriar a aproximadamente 50°F (10°C). Los tubos de polioliol se abren a continuación y se pesan en un recipiente metálico de mezclado (se utilizan aproximadamente 100 gramos de mezcla de polioliol). El isocianato procedente del contenedor de metal enfriado se vierte a continuación inmediatamente en el polioliol y se mezcla con un mezclador de aire con dobles hélices a 3000 rpm durante 10 segundos. La mezcla inmediatamente comienza a formar espuma con la agitación y luego se vierte en una caja de 8x8x4 pulgadas (20x20x10 cm) y se deja que forme espuma. Debido a la espuma, no se puede medir un tiempo de crema. La espuma tiene un tiempo de gelificación de 4 minutos y un tiempo exento de pegajosidad de 5 minutos. Se deja que la espuma cure durante dos días a temperatura ambiente.

La espuma se corta entonces a muestras adecuadas para la medición de las propiedades físicas y se encuentra que tiene una densidad de 2,14 pcf (16 kg/m³). Se miden los factores K y se encuentra que son como sigue:

	Temperatura	K, BTU In / Ft ² h °F (Kcal/(m h °C))
40	40°F (4,4°C)	0,1464 (0,018)
	75°F (23,8°C)	0,1640 (0,020)
	110° (43,3°C)	0,1808 (0,022)

EJEMPLO DE REFERENCIA 5 - ESPUMA DE POLIESTIRENO

45 Este ejemplo ilustra el uso de agente de soplado de acuerdo con dos formas de realización preferidas de la presente invención, a saber, el uso de HFO-1234ze y HFO-1234-yf, y la producción de espuma de poliestireno. Se ha

ES 2 551 936 T3

5 establecido un aparato de ensayo y el protocolo como una ayuda para determinar si un agente de soplado específico y el polímero son capaces de producir una espuma y la calidad de la espuma. Polímero molido (Poliestireno de Dow 685D) y agente de soplado que consiste esencialmente en HFO-1234ze se combinan en un recipiente. Un bosquejo del recipiente se ilustra más adelante. El volumen del recipiente es de 200 cm³ y está hecho de dos pestañas de tubería y una tubería de acero inoxidable 40 programada a una sección de 2 pulgadas (5,08 cm) de diámetro y 4 pulgadas (10,16 cm) de largo (véase la Figura 1). El recipiente se coloca en un horno, con el ajuste de la temperatura desde aproximadamente 190°F (87,7°C) a aproximadamente 285°F (140,5°C), preferiblemente para poliestireno a 265°F (129,4°C), y permanece allí hasta que se alcance el equilibrio térmico.

10 Entonces se libera la presión en el recipiente, produciendo rápidamente un polímero espumado. El agente de soplado plastifica el polímero a medida que se disuelve en él. La densidad resultante de las dos espumas, así producidas, utilizando este método se dan en la Tabla 1 y se representan gráficamente en la Figura 1 como la densidad de las espumas producidas utilizando trans-HFO-1234ze y HFO-1234yf. Los datos demuestran que el poliestireno de espuma se puede obtener de acuerdo con la presente invención. La temperatura del troquel para R1234ze con poliestireno es de aproximadamente 250°F (121,1°C).

15 Tabla 1

	Poliestireno de Dow 685D (densidad de la espuma (lb/ft ³) (kg/m ³))	
T °F (°C)	TransHFO-1234ze	HFO-1234yf
275 (135)	55,15 (883,42)	
260 (126,6)	22,14 (354,65)	14,27 (228,58)
250 (121,1)	7,28 (116,61)	24,17 (387,17)
240 (115,5)	16,93 (271,19)	

REIVINDICACIONES

1. Uso como un propelente de una composición que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze), con la condición de que la composición no se seleccione de cualquiera de:
- 5 una composición de tipo azeótropo que comprende un pentafluoropropeno (HFO-1225) y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze);
- una composición de tipo azeótropo que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) y CF₃I; y
- una composición de tipo azeótropo que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze), 1,1-difluoroetano (HFC-152a) y CF₃I.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) en cantidades de 5% en peso a 99% en peso.
3. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde dicha composición comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (cis-HFO-1234ze).
4. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde dicha composición es pulverizable.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde dicha composición pulverizable es un aerosol.
- 15 6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4 a 5, en donde dicha composición consiste en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze).
7. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde dicha composición tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 150.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el aerosol es un aerosol medicinal.
- 20 9. Una composición pulverizable, que comprende:
- (a) una composición propelente que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze), y
- (b) un material a pulverizar;
- con la condición de que la composición propelente no se seleccione de cualquiera de:
- 25 una composición de tipo azeótropo que comprende un pentafluoropropeno (HFO-1225) y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze);
- una composición de tipo azeótropo que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) y CF₃I; y
- una composición de tipo azeótropo que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze), 1,1-difluoroetano (HFC-152a) y CF₃I.
- 30 10. Una composición pulverizable de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el propelente comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) en cantidades de 5% en peso a 99% en peso.
11. Una composición pulverizable de acuerdo con las reivindicaciones 9 ó 10, en donde el material a pulverizar comprende un material cosmético o un material medicinal.
12. Una composición pulverizable de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el material cosmético se selecciona de desodorantes, perfumes, lacas para el cabello, limpiadores y agentes de pulido.
- 35 13. Una composición pulverizable de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el material medicinal se selecciona de un beta-agonista, un corticosteroide, medicaciones anti-asma y anti-halitosis.
14. Una composición pulverizable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, que es un aerosol.
15. Una composición pulverizable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en forma de un producto seleccionado de limpiadores de pulverización, lubricantes, aerosoles medicinales, aerosoles industriales, limpiadores de contacto, pulverizadores, productos de cuidado personal, productos domésticos y productos de automoción.
- 40 16. Una composición pulverizable de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el aerosol medicinal es un inhalador

de dosis precisa.

17. Una composición pulverizable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en donde dicha composición tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 150.
- 5 18. Una composición pulverizable de acuerdo con la reivindicación 17, en donde dicha composición tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 100.
19. Una composición pulverizable de acuerdo con la reivindicación 18, en donde dicha composición tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 75.
20. Una composición pulverizable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 u 11 a 19, en donde el propelente consiste en trans-HFO-1234ze.
- 10 21. Uso de una composición pulverizable, que comprende:
- (a) una composición propelente que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), y
- (b) un material a pulverizar;
- como un aerosol industrial, un limpiador de contacto, un pulverizador, un producto de cuidado personal, un producto doméstico, un producto de automoción o producto medicinal que es un inhalador de dosis precisa.
- 15 22. Uso de acuerdo con la reivindicación 21, como un aerosol industrial.
23. Uso de acuerdo con la reivindicación 21, como un producto doméstico.
24. Uso de acuerdo con la reivindicación 21, como un producto de automoción.
25. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, en donde dicho tetrafluoropropeno es trans-HFO-1234ze.
- 20 26. Una composición pulverizable, que comprende:
- (a) una composición propelente que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), y
- (b) un material a pulverizar;
- en donde el material a pulverizar se selecciona de un beta-agonista y un corticosteroide.
- 25 27. La composición pulverizable de acuerdo con la reivindicación 26, en donde dicho tetrafluoropropeno es trans-HFO-1234ze.

Figura 1

