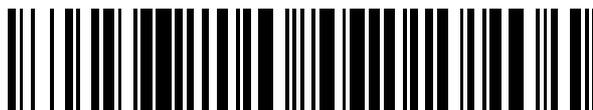


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 819**

51 Int. Cl.:

A62D 1/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

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: **26.04.2011 E 11719120 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2563485**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno**

30 Prioridad:

25.01.2011 US 435875 P

29.04.2010 US 329294 P

26.04.2010 US 327746 P

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

08.03.2016

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

ROBIN, MARK L.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 562 819 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 azeotrópicas de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno

Antecedentes de la invención

Campo de la descripción

- 5 La presente descripción se refiere a composiciones azeotrópicas de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

Descripción de la técnica relacionada

10 Durante las últimas décadas muchas industrias han estado trabajando para encontrar sustitutos de los clorofluorocarbonos (CFC) e hidroclofluorocarbonos (HCFC) que reducen el ozono. Los CFC y HCFC se han usado en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo su uso como propulsores de aerosoles, refrigerantes, agentes de limpieza, agentes de expansión para espumas termoplásticas y termoestables, medios de transferencia de calor, dieléctricos gaseosos, agentes de extinción y supresión de incendios, fluidos de trabajo de ciclos de energía, medios de polimerización, fluidos de eliminación en partículas, fluidos transportadores, agentes abrasivos de pulido, y agentes de secado de desplazamiento. En la búsqueda de sustituciones de estos compuestos versátiles, muchas industrias se han vuelto hacia el uso de hidrofluorocarbonos (HFC).

15 Los HFC no contribuyen a la destrucción del ozono estratosférico, pero son un problema debido a su contribución al "efecto invernadero", es decir, contribuyen al calentamiento global. Como resultado de su contribución al calentamiento global, los HFC se han analizado minuciosamente, y su uso generalizado puede estar limitado también en el futuro. Por lo tanto, son necesarias composiciones que no contribuyan a la destrucción del ozono estratosférico y que tengan también bajo potencial de calentamiento global (PCG). Algunas hidrofluoroolefinas, tales como el
20 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, FC-1336mzz, FO-1336mzz), se cree que cumplen ambos objetivos. Véase, por ejemplo, el documento WO 2009/155490 que describe composiciones azeotrópicas de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

25 El documento WO 2009/114397 describe, entre otras, composiciones de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y el documento WO 2010/062888 describe refrigerantes que podrían contener potencialmente tanto 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, sin embargo no hay ninguna descripción de una composición azeotrópica.

Resumen de la invención

30 Esta descripción proporciona una composición que consiste esencialmente en (a) E-FO-1336mzz y (b) HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$); en donde el HCFO-1233xf está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica con E-FO-1336mzz.

Breve resumen de los dibujos

La FIG. 1 es una representación gráfica de una composición azeotrópica que consisten esencialmente en E-FO-1336mzz y HCFO-1233xf a una temperatura de aproximadamente 25,7°C.

Descripción detallada de la invención

35 En muchas aplicaciones, es conveniente el uso de un solo componente puro o una mezcla azeotrópica. Por ejemplo, cuando una composición de agente de soplado (también conocidas como agentes de expansión de espuma o composiciones de expansión de espuma) no es un solo componente puro o una mezcla azeotrópica, la composición puede cambiar durante su aplicación en el procedimiento de formación de la espuma. Dicho cambio en la composición podría afectar de forma perjudicial al procesamiento o producir rendimiento bajo en la aplicación.
40 También en aplicaciones de refrigeración, a menudo se pierde un refrigerante durante la operación por fugas en y tubos rotos. Además, el refrigerante puede ser liberado a la atmósfera durante los procedimientos de mantenimiento en el equipamiento de refrigeración. Si el refrigerante no es un solo componente puro o una composición azeotrópica, la composición del refrigerante puede cambiar cuando se escapa o se libera a la atmósfera desde el equipamiento de refrigeración. El cambio en la composición del refrigerante puede hacer que el refrigerante se
45 convierta en inflamable o que tenga un rendimiento de refrigeración bajo. Por consiguiente, es necesario usar mezclas azeotrópicas en estas y otras aplicaciones, por ejemplo, mezclas azeotrópicas que contengan E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (E- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, E-FC-1336mzz, E-FO-1336mzz).

Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

50 El FO-1336mzz puede existir como uno de dos isómeros configuracionales, E o Z. El FO-1336mzz como se usa en la presente memoria, se refiere a los isómeros Z-FO-1336mzz o E-FO-1336mzz, así como cualquier combinación o mezclas de dichos isómeros.

Como se usa en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene",

“que tiene” o cualquier otra variación de los mismos, se pretende que cubra una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos, no está necesariamente limitado a solo esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no nombrados expresamente o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo o aparato. Además, salvo que se exponga de forma expresa al contrario, “o” se refiere a una condición inclusiva o/y no a una exclusiva, o por ejemplo, una condición A o B se satisface con cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

Además, el uso de “un” o “una” se hace para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general al alcance de la invención. Esta descripción debe leerse como que incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural, salvo que sea obvio que significa lo contrario.

Salvo que se defina de otra forma, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende normalmente un experto en la técnica a la que pertenece la invención. En caso de conflicto, controlará la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, en la práctica o ensayo de realizaciones de la presente invención, los métodos y materiales adecuados se describen más adelante. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no se pretende que sean limitantes.

Cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se expresa, bien como un intervalo, intervalo preferido o como una lista de valores superiores preferidos y/o valores inferiores preferidos, esto se debe de entender como que describe específicamente todos los intervalos formados por cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se describen separadamente. Cuando en la presente memoria se enumera un intervalo de valores numéricos, salvo que se indique lo contrario, el intervalo incluye sus valores finales, y todos los números enteros y fracciones dentro del mismo.

E-FO-1336mzz es un compuesto conocido, y puede elaborarse mediante la reacción de 1,2-dicloro-1,1,4,4,4-pentafluorobutano con KF seco en tetrametilen sulfona destilada, la cual se describe en la patente de Estados Unidos No. 5.463.150

El HCFO-1233xf es un compuesto conocido y puede elaborarse mediante la adición de HF a $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ en una reacción de fase gaseosa usando diisopropil amina como un estabilizador y Cr_2O_3 como un catalizador, tal como se describe por Merkel et al. En la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2011/0004035.

Esta solicitud incluye composiciones azeotrópicas que consisten esencialmente en (a) E-FO-1336mzz y (b) HCFO-1233xf; en donde el HCFO-1233xf está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica con E-FO-1336mzz.

Por cantidad eficaz se entiende una cantidad que, cuando se combina con E-FO-1336mzz, da como resultado la formación de una mezcla azeotrópica. Esta definición incluye las cantidades de cada componente, cuyas cantidades pueden variar dependiendo de la presión aplicada a la composición, con la condición de que las composiciones azeotrópicas sigan existiendo a las diferentes presiones, pero con posibles puntos de ebullición diferentes. Por lo tanto, la cantidad eficaz incluye las cantidades, que pueden ser expresadas en porcentajes en peso o en moles, de cada componente de las composiciones de la presente invención que forman composiciones azeotrópicas a temperaturas o presiones distintas de las descritas en la presente memoria.

Como se reconoce en la técnica, una composición azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida a una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, cuya temperatura puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales y que proporcionarán una composición del vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido global que experimenta ebullición (véase, por ejemplo, M F Doherty and M F Malone, Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359).

Por consiguiente, las características esenciales de una composición azeotrópica son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición del líquido es fijo y que la composición del vapor encima de la composición que hierve es esencialmente la de la composición del líquido global que hierve (es decir, no se produce fraccionamiento de los componentes de la composición del líquido). También se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. Por lo tanto, una composición azeotrópica se puede definir en términos de la relación única que existe entre los componentes o en términos de los intervalos en la composición de los componentes o en términos de porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión especificada.

También se reconoce en este campo que cuando la volatilidad relativa de un sistema se aproxima a 1,0, el sistema se define como que forma una composición azeotrópica. La volatilidad relativa es la relación de la volatilidad del componente 1 a la volatilidad del componente 2. La relación de la fracción molar de un componente en el vapor

respecto a esta en el líquido es la volatilidad del componente.

Para determinar la volatilidad relativa de cualesquiera dos componentes, se puede usar un método conocido como el método PTx. El equilibrio vapor líquido (EVL), y por lo tanto, la volatilidad relativa, se pueden determinar bien isotérmicamente o isobáricamente. El método isotérmico requiere la medición de la presión total de las mezclas de composición conocida a temperatura constante. En este procedimiento se mide la presión absoluta total en una celda de volumen conocido a una temperatura constante para diferentes composiciones de los dos compuestos. El método isobárico requiere la medición de la temperatura de las mezclas de composición conocida a presión constante. En este procedimiento se mide la temperatura en una celda de volumen conocido a una presión constante para diferentes composiciones de los dos compuestos. El uso del método PTx se describe con detalle en "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, en las páginas 124 a 126.

Estas mediciones se pueden convertir en composiciones del vapor y el líquido en equilibrio en la celda de PTx usando un modelo de ecuación de coeficiente de actividad, tal como la ecuación de dos líquidos no aleatorios (NRTL), para representar los comportamientos no ideales de la fase líquida. El uso de una ecuación del coeficiente de actividad, tal como la ecuación NRTL se describe con detalle en "The Properties of Gases and Liquids," 4th edition, publicado por McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz and Poling, en las páginas 241 a 387, y en "Phase Equilibria in Chemical Engineering," publicado por Butterworth Publishers, 1985, escrito por Stanley M. Walas, páginas 165 a 244. Sin querer estar ligado por ninguna teoría o explicación, se cree que la ecuación NRTL, junto con los datos de la celda PTx, pueden predecir suficientemente las volatilidades relativas de las composiciones que contienen E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, de la presente invención, y por lo tanto pueden predecir el comportamiento de estas mezclas en equipamiento de separación de múltiples etapas, tales como columnas de destilación.

Se ha encontrado mediante experimentos que el E-FO-1336mzz y el HCFO-1233xf forman composiciones azeotrópicas. Para determinar la volatilidad relativa de este par binario, se usó el método PTx descrito antes. Se midió la presión en una celda PTx de volumen conocido, a temperatura constante, para diferentes composiciones binarias. Estas mediciones después se redujeron a composiciones de vapor y líquido en equilibrio en la celda usando la ecuación NRTL.

La presión de vapor medida frente a las composiciones en la celda PTx para la mezcla de E-FO-1336mzz/HCFO-1233xf se muestra en la figura 1, que ilustra de forma gráfica la formación de una composición azeotrópica que consiste esencialmente en E-FO-1336mzz y HCFO-1233xf, indicado por una mezcla de aproximadamente 81,6% en moles de E-FO-1336mzz y 18,4% en moles de HCFO-1233xf, que tiene la presión más alta del intervalo de composiciones a aproximadamente 25,7°C.

Basándose en estos descubrimientos, se ha calculado que el E-FO-1336mzz y HCFO-1233xf forman composiciones azeotrópicas en el intervalo de aproximadamente 60,2% en moles a aproximadamente 98,8% en moles de E-FO-1336mzz y de aproximadamente 39,8% en moles a aproximadamente 1,2% en moles de HCFO-1233xf (que forman composiciones azeotrópicas que hierven a una temperatura de aproximadamente -40°C a aproximadamente 120°C y a una presión de aproximadamente 10 kPa (1,5 psia) a aproximadamente 2261 kPa (328 psia)). Por ejemplo, a aproximadamente 25,7°C y aproximadamente 203 kPa (29,4 psia) la composición azeotrópica consiste esencialmente en 81,6% en moles de E-FO-1336mzz y aproximadamente 18,4% en moles de HCFO-1233xf. Para otro ejemplo, a aproximadamente 7,0°C y aproximadamente presión atmosférica (101 kPa, 14,7 psia) la composición azeotrópica consiste esencialmente en aproximadamente 76,3% en moles de E-FO-1336mzz y aproximadamente 23,7% en moles de HCFO-1233xf. Se indican algunas realizaciones de composiciones azeotrópicas en la tabla 1.

Tabla 1. Composiciones azeotrópicas

Temperatura azeotrópica (°C)	Presión azeotrópica, kPa (psia)	E-FO-1336mzz (% en moles)	HCFO-1233xf (% en moles)
-40,0	10,07 (1,46)	60,2	39,8
-30,0	17,93 (2,60)	64,1	35,9
-20,0	30,34 (4,40)	67,7	32,3
- 10,0	49,02 (7,11)	71,1	28,9
0,0	75,84 (11,0)	74,2	25,8
10,0	113,76 (16,5)	77,2	22,8
20,0	165,47 (24,0)	80,0	20,0

ES 2 562 819 T3

Temperatura azeotrópica (°C)	Presión azeotrópica, kPa (psia)	E-FO-1336mzz (% en moles)	HCFO-1233xf (% en moles)
25,7	202,71(29,4)	81,6	18,4
30,0	233,73 (33,9)	82,7	17,3
40,0	321,99 (46,7)	85,2	14,8
50,0	434,37 (63,0)	87,7	12,3
60,0	574,33 (83,3)	90,1	9,9
70,0	744,63 (108)	92,3	7,7
80,0	951,48 (138)	94,5	5,5
90,0	1206,58 (175)	96,4	3,6
100,0	1503,06 (218)	97,9	2,1
110,0	1847,79 (268)	98,8	1,2
120,0	2261,48 (328)	98,2	1,8

Las composiciones azeotrópicas de la presente invención se pueden preparar por cualquier método conveniente que incluye la mezcla o combinación de las cantidades deseadas. En una realización de esta invención, una composición azeotrópica se puede preparar pesando las cantidades de los componentes deseados y después combinándolos en una recipiente adecuado.

- 5 Las composiciones azeotrópicas de la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo su uso como propulsores de aerosoles, disolventes refrigerantes, agentes de limpieza, agentes de soplado (agentes de expansión de espumas) para espumas termoplásticas y termoestables, medios de transferencia de calor, dieléctricos gaseosos, agentes de extinción y supresión de incendios, fluidos de trabajo de ciclos de energía, medios de polimerización, fluidos de eliminación en partículas, fluidos transportadores, agentes abrasivos de pulido, y agentes de secado de desplazamiento.

10 Una realización de esta invención proporciona un procedimiento para preparar una espuma termoplástica o termoestable. El procedimiento comprende usar una composición azeotrópica como un agente de soplado, en donde dicha composición azeotrópica consiste esencialmente en E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y HCFO-1233xf.

- 15 Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento para producir refrigeración. El procedimiento comprende condensar una composición azeotrópica y después evaporar dicha composición azeotrópica en las proximidades del cuerpo a enfriar, en donde dicha composición azeotrópica consiste esencialmente en E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y HCFO-1233xf.

- 20 Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento que usa una composición azeotrópica como un disolvente, en donde dicha composición azeotrópica consiste esencialmente en E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y HCFO-1233xf.

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento para producir un producto en aerosol. El procedimiento comprende usar una composición azeotrópica como un propulsor, en donde dicha composición azeotrópica consiste esencialmente en E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y HCFO-1233xf.

- 25 Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento que usa una composición azeotrópica como medio de transferencia de calor, en donde dicha composición azeotrópica consiste esencialmente en E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y HCFO-1233xf.

- 30 Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento para extinguir o suprimir un incendio. El procedimiento comprende usar una composición azeotrópica como un agente de extinción o supresión de incendio, en donde dicha composición azeotrópica consiste esencialmente en E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y HCFO-1233xf.

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento que usa una composición azeotrópica como dieléctrico, en donde dicha composición azeotrópica consiste esencialmente en E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y HCFO-1233xf.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una composición azeotrópica que consiste esencialmente en de 60,2% en moles a 98,8% en moles de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y de 39,8% en moles a 1,2% en moles de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que tiene una temperatura del punto de ebullición de desde -40°C a 120°C a una presión de desde 10,3 kPa a 2,26 kPa (1,5 psia a 328 psia).
- 2.- Un procedimiento para preparar una espuma termoplástica o termoestable que comprende usar el azeótropo de la reivindicación 1 como un agente de soplado.
- 3.- Un procedimiento para producir refrigeración que comprende condensar el azeótropo de la reivindicación 1 y después evaporar dicho azeótropo en las proximidades del cuerpo a enfriar.
- 10 4.- Un procedimiento comprende usar el azeótropo de la reivindicación 1 como un disolvente.
- 5.- Un procedimiento para producir un producto en aerosol que comprende usar el azeótropo de la reivindicación 1 como un propulsor.
- 6.- Un procedimiento que comprende usar el azeótropo de la reivindicación 1 como medio de transferencia de calor.
- 15 7.- Un procedimiento para extinguir o suprimir un incendio que comprende usar el azeótropo de la reivindicación 1 como un agente de extinción o supresión de incendio.
- 8.- Un procedimiento que comprende usar el azeótropo de la reivindicación 1 como dieléctrico.

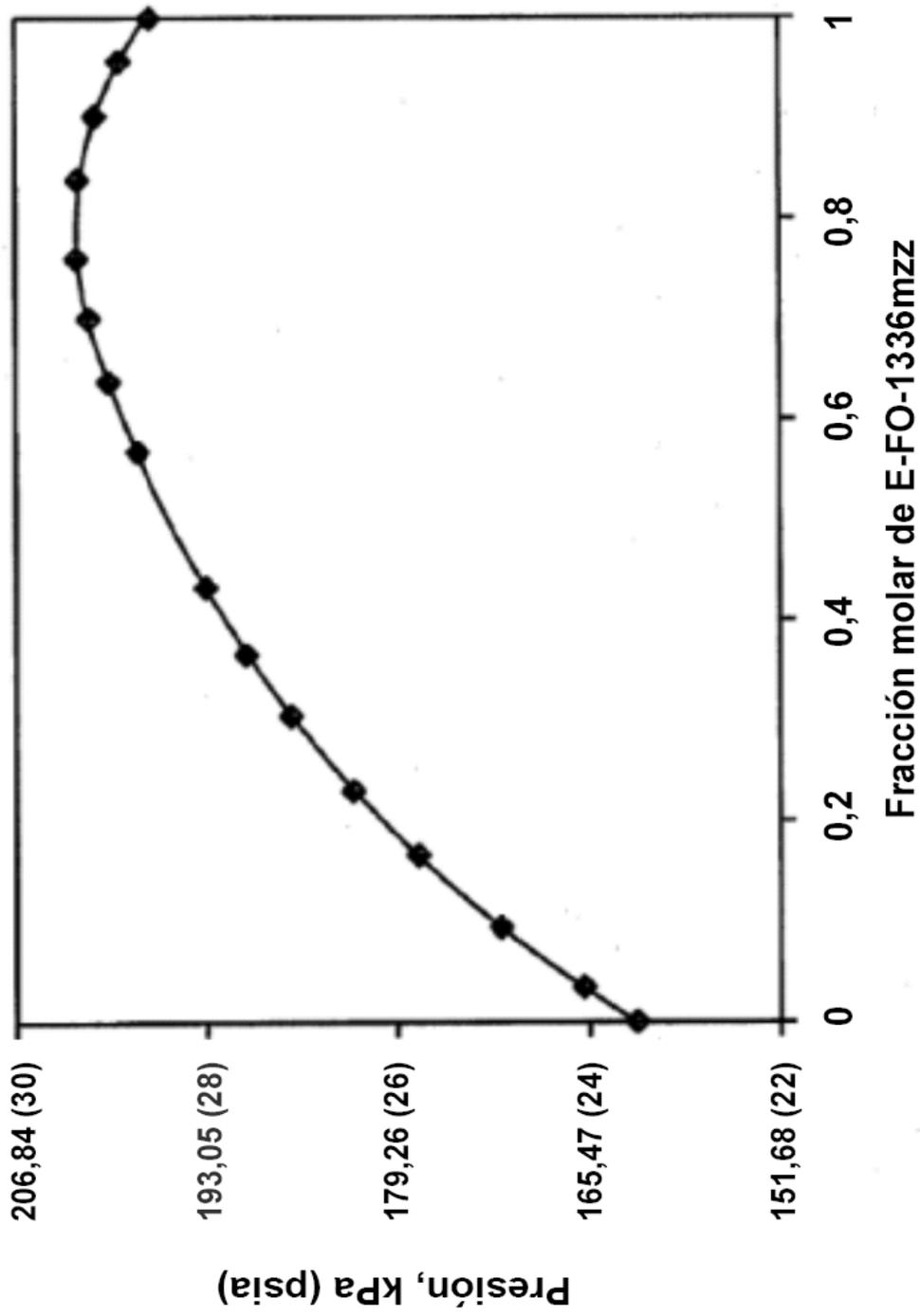


FIG. 1