

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 995**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2008 PCT/US2008/060329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2008 WO08130919**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2008 E 08745851 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2137278**

54 Título: **Composiciones semejantes a un azeótropo de tetrafluoropropeno y alcoholes**

30 Prioridad:

16.04.2007 US 787304

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

04.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOWMAN, JIM M.;
WILLIAMS, DAVID J.;
SINGH, RAJIV R.;
PHAM, HANG T. y
BECKER, JUSTIN L.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 610 995 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 semejantes a un azeótropo de tetrafluoropropeno y alcoholes

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

5 La presente descripción se refiere a composiciones semejantes a un azeótropo de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y alcoholes, y a sus usos.

2. Descripción de técnica relacionada

10 Los fluidos a base de fluorocarbonos han encontrado un uso amplio en la industria en un número de aplicaciones, que incluyen como refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes de soplado, medios de transferencia de calor, y dieléctricos gaseosos. Debido a los presuntos problemas medioambientales asociados con el uso de algunos de estos fluidos, especialmente los potenciales relativamente elevados de calentamiento global asociados con ellos, es deseable usar fluidos que tengan un potencial bajo o incluso nulo de agotamiento del ozono, tales como los hidrofluorocarbonos ("HFCs"). De este modo, es deseable el uso de fluidos que no contengan clorofluorocarbonos ("CFCs") de hidroclorofluorocarbonos ("HCFCs"). El documento US 2007/010592 A describe composiciones de agentes de soplado, composiciones espumables, espumas y/o artículos espumados que comprenden uno o más fluoroalquenos de C₂ a C₆ de una Fórmula general I. El documento US 2006/269482 A describe composiciones medicinales que comprenden un propelente, comprendiendo él mismo una fluoro-olefina que tiene una Fórmula I particular. El documento WO-A-2006/069382 describe composiciones de yodocarbono estabilizadas que comprenden al menos un yodocarbono y al menos un agente estabilizante que comprende un compuesto a base de dieno. Se describe que las composiciones encuentran uso como refrigerantes, agentes de soplado, propelentes de aerosoles, y en otros campos. El documento US 2007/007488 A describe generalmente una variedad de usos de tetrafluoropropenos en aplicaciones que incluyen como refrigerantes para calentamiento y enfriamiento, como agentes de soplado y como propelentes de aerosoles, entre otras aplicaciones. Adicionalmente, es deseable el uso de fluidos de un solo componente o de mezclas azeotrópicas que no se fraccionen al hervir y evaporar. Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas que no se fraccionen, medioambientalmente seguras, es complicada debido al hecho de que la formación del azeótropo no es fácilmente predecible.

En consecuencia, existe la necesidad de fluidos de un solo componente o de mezclas que superen, alivien y/o mitiguen uno o más de los efectos mencionados anteriormente y de otros efectos perjudiciales de los fluidos y mezclas de la técnica anterior.

30 **BREVE SUMARIO DE LA INVENCION**

Esta descripción proporciona una composición que comprende una cantidad eficaz de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno combinada con una cantidad eficaz de un alcohol seleccionado del grupo de metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc-butanol, isobutanol, 2-etil hexanol, y cualquier combinación de los mismos, en el que la composición tiene propiedades azeotrópicas.

35 La composición tiene un componente de alcohol que oscila desde más de 0 hasta alrededor de 25 por ciento en peso, y el componente de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno oscila desde alrededor de 75 hasta menos de 100 por cien en peso. La composición de la presente descripción puede tener un punto de ebullición desde alrededor de -20°C hasta alrededor de -19°C a una presión de alrededor de 14,3 psia.

40 En algunos aspectos, la composición de la presente descripción comprende además un componente de espuma termoestable, en el que la composición es un agente de soplado para el componente de espuma termoestable, y el componente de espuma termoestable comprende una composición seleccionada del grupo que consiste en espuma de poliuretano, espuma de poliisocianurato, espuma fenólica, y cualesquiera combinaciones de las mismas.

45 En algunos aspectos, la composición de la presente descripción comprende además un componente de espuma termoplástica, en el que la composición es un agente de soplado para el componente de espuma termoplástica, y el componente de espuma termoplástica se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, polietileno, polipropileno, politereftalato de etileno, y cualesquiera combinaciones de los mismos.

50 La presente descripción también describe un aerosol que comprende la combinación descrita anteriormente, que comprende una cantidad eficaz de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno combinada con una cantidad eficaz de un alcohol seleccionado del grupo de metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc-butanol, isobutanol, 2-etil hexanol, y cualquier combinación de los mismos. La presente descripción también se dirige a composiciones pulverizables que comprenden la composición descrita anteriormente, y a un material para ser pulverizado.

También se describe en la presente descripción un procedimiento para espumar una espuma, que comprende combinar una cantidad eficaz de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno con una cantidad eficaz de un alcohol seleccionado del grupo de metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc-butanol, isobutanol, 2-etil hexanol, y cualquier combinación

de los mismos, para formar un agente de soplado. El agente de soplado se añade a una composición espumable para formar una mezcla. La mezcla se hace reaccionar en condiciones eficaces para formar una estructura celular. El agente de soplado se puede añadir a la composición espumable, directa o indirectamente.

5 En algunos aspectos, la composición espumable es un componente de espuma termoestable, seleccionado del grupo que consiste en espuma de poliuretano, espuma de poliisocianurato, espuma fenólica, y cualquier combinación de las mismas.

En algunos aspectos, la composición espumable es un componente de espuma termoplástica seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, polietileno, polipropileno, politereftalato de etileno, y cualesquiera combinaciones de los mismos.

10 La composición espumable puede incluir un lado A y un lado B, en la que el lado B es una mezcla poliólica formulada formada a partir de componentes seleccionados del grupo que consiste en un polioliol, un tensioactivo, un catalizador, un adyuvante, y cualquier combinación de los mismos, y en la que el lado A es isocianato. El agente de soplado se puede añadir al lado A antes de combinar el lado A y el lado B. El agente de soplado también se puede añadir al lado B antes de combinar el lado A y el lado B. En algunos aspectos, el agente de soplado se añade a la
15 composición espumable durante la formación de la espuma. En algunas realizaciones, el lado A, el lado B, y el agente de soplado se combinan usando una cabeza de espuma. En todos los aspectos descritos anteriormente, el agente de soplado puede formar celdas en la estructura celular que resulta.

La presente descripción proporciona además un procedimiento para formar una composición semejante a la azeotrópica que comprende combinar una cantidad eficaz de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno con una cantidad
20 eficaz de un alcohol seleccionado del grupo de metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc-butanol, isobutanol, 2-etil hexanol, y cualquier combinación de los mismos, en el que se forma una sustancia que tiene propiedades azeotrópicas. En algunas realizaciones, el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el alcohol se combinan usando un método seleccionado del grupo que consiste en mezclamiento, amasado, puesta en contacto de forma manual, puesta en contacto mediante máquina, reacción por lotes, reacción continua, y cualquier combinación de los
25 mismos.

Las características y ventajas descritas anteriormente y otras características y ventajas de la presente descripción se apreciarán y comprenderán por los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones anejas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

30 La presente descripción proporciona varias composiciones que ayudan a satisfacer la necesidad continua de alternativas a CFCs y HCFCs. Según ciertas realizaciones, la presente descripción proporciona composiciones semejantes a un azeótropo que comprenden trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno ("trans-HFO-1234ze") y alcoholes tales como metanol ("MeOH"), etanol ("EtOH"), propanol ("PA"), isopropanol ("IPA"), 2-etil hexanol ("2-EH"), y cualquier combinación de los mismos.

35 En algunos aspectos, el componente alcohólico de la composición semejante a la azeotrópica de la presente descripción oscila desde más de 0 hasta alrededor de 15 por ciento en peso, y el componente de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno oscila desde alrededor de 85 hasta menos de 100 por cien en peso. En algunos aspectos, el componente alcohólico oscila desde más de 0 hasta alrededor de 20 por ciento en peso, y el componente de trans-
40 1,3,3,3-tetrafluoropropeno oscila desde alrededor de 80 hasta menos de 100 por cien en peso. En algunos aspectos, el componente alcohólico oscila desde alrededor de 2 hasta alrededor de 15 por ciento en peso, y el componente de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno oscila desde alrededor de 85 hasta menos de 98 por ciento en peso.

En algunos aspectos, la composición de la presente descripción tiene un punto de ebullición desde alrededor de -20°C hasta alrededor de -19°C a una presión de alrededor de 14,3 psia, o la composición tiene un punto de ebullición desde alrededor de -19,5°C hasta alrededor de -19°C a una presión de alrededor de 14,3 psia.

45 Las composiciones descritas en la descripción tienden a mostrar potenciales de calentamiento global ("GWPs") relativamente bajos. En consecuencia, se ha reconocido por la presente descripción que tales composiciones se pueden usar en un número de aplicaciones, incluyendo, pero sin limitarse a, una sustitución para CFCs, HCFCs, y HFCs (tal como HFC-134a) en aplicaciones refrigerantes, de aerosoles, agentes de soplado y en otras aplicaciones.

Adicionalmente, la actual descripción suministra las sorprendentes composiciones semejantes a un azeótropo de trans-HFO-1234ze y alcoholes, tales como MeOH, EtOH, PA, IPA, 2-EH, y cualquier combinación de los mismos, que se puedan formar. En consecuencia, en otras realizaciones, la presente descripción proporciona métodos para producir una composición semejante a un azeótropo que comprende combinar trans-HFO-1234ze y alcoholes en cantidades eficaces para producir una composición que en algunos aspectos tiene propiedades azeotrópicas.

55 Además, los solicitantes han reconocido que las composiciones semejantes a un azeótropo de la presente descripción muestran propiedades que las hacen ventajosas para uso como, o en, composiciones refrigerantes, de aerosol, y de agentes de soplado. En consecuencia, en todavía otras realizaciones, la presente descripción

proporciona composiciones refrigerantes que comprenden una composición semejante a un azeótropo de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y alcoholes.

5 Como se usa aquí, la expresión “semejante a un azeótropo” pretende incluir, en su sentido amplio, tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas, por ejemplo compuestos con propiedades azeotrópicas. En algunas aplicaciones, la composición de la presente descripción retiene las propiedades azeotrópicas, pero en algunas aplicaciones el compuesto de la presente descripción no es azeotrópico. A partir de principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por la presión, temperatura, composición líquida, y composición de vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el que la composición líquida y la composición de vapor son iguales a una temperatura y presión establecidas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica hierven a temperatura constante y no se pueden separar durante un cambio de fases.

10 Las composiciones semejantes a un azeótropo de la descripción pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas semejantes a un azeótropo, o componentes adicionales que no están en el primer corte de destilación. El primer corte de destilación es el primer corte tomado después de que la columna de destilación presenta una operación de estado estacionario en condiciones de reflujo total. Una forma de determinar si una composición es azeotrópica o tiene propiedades azeotrópicas es destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones que sería de esperar que separasen una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla es semejante a un azeótropo, se obtendrá cierta cantidad finita de un primer corte de destilación que contiene todos los componentes de la mezcla que hierve a temperatura constante o se comporta como una única sustancia.

15 Se concluye de esto que otra característica de las composiciones semejantes a un azeótropo es que existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son semejantes a un azeótropo o que hierven a temperatura constante. Tales composiciones están destinadas a estar cubiertas por la expresión “semejante a un azeótropo” y “que hierven a temperatura constante”. Como ejemplo, es bien conocido que, a presiones diferentes, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, como lo hace el punto de ebullición de la composición. De este modo, un azeótropo de A y B representa un tipo único de relación, pero con una composición variable dependiendo de la temperatura y/o de la presión. Se deduce que, para composiciones semejantes a un azeótropo, existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son semejantes a un azeótropo. Todas las mencionadas composiciones están destinadas a estar cubiertas por la expresión semejante a un azeótropo como se usa aquí, es decir, contienen propiedades azeotrópicas.

20 Es bien reconocido en la técnica que no es posible predecir la formación de azeótropos. Sin embargo, esta descripción proporciona una composición azeotrópica o semejante a un azeótropo inesperada que se forma a partir de una cantidad eficaz de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y una cantidad eficaz de un alcohol, o combinación de alcoholes.

25 Las composiciones semejantes a un azeótropo de la presente descripción comprenden cantidades eficaces de desde alrededor de 75 hasta menos de 100 por cien en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y desde más de 0 hasta alrededor de 25 por ciento en peso del uno o más alcoholes. La expresión “cantidades eficaces”, como se usa aquí, se refiere a la cantidad de cada componente que, al combinarse con el otro componente, da como resultado la formación de una composición semejante a un azeótropo de la presente descripción.

30 Las composiciones semejantes a un azeótropo de la presente descripción se pueden producir combinando cantidades eficaces de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y alcoholes. Cualquiera de una amplia variedad de métodos conocidos en la técnica para combinar dos o más componentes para formar una composición se puede adaptar para uso en los presentes métodos para producir una composición semejante a un azeótropo. Por ejemplo, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y EtOH se pueden mezclar, combinar, o de otro modo poner en contacto de forma manual y/o mediante una máquina, como parte de una reacción y/o procedimiento por lotes o continuo, o vía combinaciones de dos o más de tales etapas. A la luz de la descripción aquí, los expertos en la técnica serán capaces fácilmente de preparar composiciones semejantes a un azeótropo según la presente descripción sin experimentación innecesaria.

35 Las presentes composiciones tienen utilidad en un amplio intervalo de aplicaciones. Por ejemplo, pueden estar comprendidas en agentes de soplado, aerosoles, agentes de limpieza, y composiciones refrigerantes.

40 Una realización de la presente descripción se refiere a métodos para formar espumas termoestables, y preferiblemente espumas de poliuretano y de poliisocianurato. Los métodos comprenden generalmente proporcionar una composición de agente de soplado de la presente descripción, añadir (directa o indirectamente) la composición del agente de soplado a una composición espumable, y hacer reaccionar la composición espumable en condiciones eficaces para formar una espuma o estructura celular. Estas espumas pueden ser de celda abierta o de celda cerrada. Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica se puede usar o adaptar para uso según las realizaciones de espuma de la presente descripción.

45 En general, tales métodos preferidos comprenden preparar espumas de poliuretano o de poliisocianurato

combinando un isocianato, un polioliol o mezcla de polioliolos, un agente de soplado o mezcla de agentes de soplado que comprenden una o más de las presentes composiciones, y otros materiales tales como catalizadores, tensioactivos, y opcionalmente retardantes de la llama, colorantes, u otros aditivos.

5 En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes para las espumas de poliuretano o de poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Muy típicamente, la formulación de espuma se premezcla en dos componentes. El isocianato y opcionalmente ciertos tensioactivos y agentes de soplado comprenden el primer componente, habitualmente denominado como el componente "A". El polioliol o mezcla de polioliolos, el tensioactivo, los catalizadores, los agentes de soplado, el retardante de la llama, y otros componentes reactivos con el isocianato comprenden el segundo componente, habitualmente denominado como el componente "B". En consecuencia, las
10 espumas de poliuretano o de poliisocianurato se preparan fácilmente juntando los componentes del lado A y del lado B mediante mezclado a mano para preparaciones pequeñas y, preferiblemente mediante técnicas de mezclado a máquina para formar bloques, porciones, laminados, paneles de vertido en el sitio u otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, espumas, y similares. Opcionalmente, otros ingredientes tales como retardantes de la llama, colorantes, agentes de soplado auxiliares, e incluso otros polioliolos se pueden añadir como una tercera
15 corriente a la cabeza de la mezcla o al sitio de reacción. Muy preferiblemente, sin embargo, todos se incorporan en un componente B como se describe anteriormente.

También es posible producir espumas termoplásticas usando las composiciones de la presente descripción. Por ejemplo, las formulaciones de poliestireno y polietileno convencionales se pueden combinar con las composiciones de una manera convencional para producir espumas rígidas. Los ejemplos de componentes de espumas
20 termoplásticas incluyen poliolefinas, tales como, por ejemplo, poliestireno. Otros ejemplos de resinas termoplásticas incluyen polietileno, copolímeros de etileno, polipropileno, y politereftalato de etileno. En ciertas realizaciones, la composición espumable termoplástica es una composición extruible. También se reconoce generalmente que la composición espumable termoplástica puede incluir adyuvantes tales como agentes de nucleación, materiales retardantes de la llama o del fuego, modificadores de las celdas, modificadores de la presión de las celdas, y
25 similares.

Con respecto a las espumas termoplásticas, los métodos preferidos comprenden generalmente introducir un agente de soplado según la presente descripción en un material termoplástico, y después someter el material termoplástico a condiciones eficaces para provocar la espumación. Por ejemplo, la etapa de introducir el agente de soplado en el material termoplástico puede comprender introducir el agente de soplado en una extrusora de tornillo que contiene el
30 termoplástico, y la etapa de provocar la espuma puede comprender reducir la presión en el material termoplástico y provocar de ese modo la expansión del agente de soplado y contribuir a la espumación del material.

Generalmente se apreciará por los expertos en la técnica, especialmente en vista de la descripción aquí, que el orden y la manera en la que el agente de soplado de la presente descripción se forma y/o se añade a la composición espumable, o los componentes que forman la composición espumable, no afecta generalmente a la operabilidad de
35 las espumas termoestables o termoplásticas de la presente descripción.

Ilustrativo de esto es el plástico termoestable en el que la composición del agente de soplado se puede añadir junto, o separadamente, en el que la composición azeotrópica existe en la corriente del agente de soplado, o en el caso en el que el trans-HFO-1234ze, o como alternativa, el alcohol se añade a un lote madre de lado B (mezcla de polioliol), y el otro coagente de soplado se añade al lado B como una corriente separada por medio de una mezcladora de
40 cizallamiento como una tercera corriente, directamente a la cabeza de la espuma, o como un aditivo en el lado A (isocianato). Se debería observar que el agente de soplado usado en la formación de espumas termoestables o termoplásticas, o cualquier espuma, no retiene necesariamente las propiedades azeotrópicas en cada aplicación, sino que es una mezcla de una cantidad eficaz de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno combinada con una cantidad eficaz de un alcohol seleccionado del grupo de metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc-butanol, isobutanol, 2-etil hexanol, y cualquier combinación de los mismos. En algunos aspectos, el agente de soplado de esta descripción retiene propiedades azeotrópicas.
45

Otro ejemplo es el termoplástico extruido en el que la composición del agente de soplado se puede añadir junto, o en localizaciones distintas en la extrusora, o como un coagente de soplado encapsulado en la perla de resina, añadiéndose el otro coagente de soplado a la extrusora en la masa fundida plástica.

50 En la premezcla de polioliol, uno de los coagentes, y más preferiblemente el alcohol, se añade a una premezcla totalmente formulada, añadiéndose el otro coagente a la premezcla de polioliol totalmente formulada durante el proceso de espumación, o al lado A, antes del proceso de espumación, de manera que una realización de la composición reivindicada aquí se forma en la espuma o celdas de la espuma. En esta ilustración, es irrelevante si una o más de las composiciones del agente de soplado existen en la celda, se adhieren a la pared de la celda, o se disuelven en la matriz polimérica.
55

También se contempla que, en ciertas realizaciones, puede ser deseable utilizar las presentes composiciones como un agente de soplado cuando se encuentra en un estado supercrítico o cerca del estado supercrítico.

Las composiciones refrigerantes que comprenden las composiciones semejantes a un azeótropo de la invención se

5 pueden usar en cualquiera de una variedad de sistemas de refrigeración, incluyendo aire acondicionado, refrigeración, sistemas de bomba de calor, y similares. En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente descripción se usan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para uso con un refrigerante de HFC, tal como, por ejemplo, HFC-134a. Las composiciones de la presente descripción tienden a mostrar muchas de las características deseables de HFC-134a y de otros refrigerantes de HFC, incluyendo la inflamabilidad, y un GWP que es tan bajo o menor que el de los refrigerantes de HFC convencionales. Además, la naturaleza de ebullición relativamente constante de las composiciones de la presente descripción las hace incluso más deseables que ciertos HFCs convencionales para uso como refrigerantes en muchas aplicaciones.

10 En otras ciertas realizaciones preferidas, las presentes composiciones se usan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para uso con un refrigerante de CFC. Las composiciones de refrigeración de la presente descripción se pueden usar en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante usado convencionalmente con refrigerantes de CFC, tal como aceites minerales, aceites de silicona, y similares, o se pueden usar con otros lubricantes usados tradicionalmente con refrigerantes de HFC.

15 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente descripción se pueden usar para modernizar sistemas de refrigeración que contienen refrigerantes de HFC, HCFC, y/o CFC y lubricantes usados convencionalmente con ellos. Preferiblemente, los presentes métodos implican recargar un sistema refrigerante que contiene un refrigerante a sustituir y un lubricante, que comprenden las etapas de (a) eliminar del sistema de refrigeración el refrigerante a sustituir, mientras se retiene una porción sustancial del lubricante en el sistema; y (b) introducir al sistema una composición de la presente descripción. Como se usa aquí, la expresión "porción sustancial" se refiere generalmente a una cantidad de lubricante que es al menos alrededor de 50% (en peso) de la cantidad de lubricante contenida en el sistema de refrigeración antes de la eliminación del refrigerante que contiene cloro. Preferiblemente, la porción sustancial de lubricante en el sistema según la presente descripción es una cantidad de al menos alrededor de 60% del lubricante contenido originalmente en el sistema de refrigeración, y más preferiblemente una cantidad de al menos alrededor de 70%. Como se usa aquí, la expresión "sistema de refrigeración" se refiere generalmente a cualquier sistema o aparato, o a cualquier parte o porción de tal sistema o aparato, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, aires acondicionados, refrigeradores eléctricos, enfriadores, sistemas de refrigeración para el transporte, sistemas de refrigeración comerciales, y similares.

30 Para eliminar refrigerantes a sustituir de un sistema de refrigeración mientras se elimina menos de una porción principal del lubricante contenido en el sistema, se puede usar cualquiera de un amplio intervalo de métodos conocidos. Por ejemplo, debido a que los refrigerantes son bastante volátiles con respecto a los lubricantes a base de hidrocarburos tradicionales (los puntos de ebullición de los refrigerantes son generalmente menores que 10°C, mientras que los puntos de ebullición de los agentes minerales son generalmente mayores que 200°C), en realizaciones en las que el lubricante es un lubricante a base de hidrocarburo, la etapa de eliminación se puede llevar a cabo fácilmente bombeando refrigerantes que contienen cloro en el estado gaseoso fuera de un sistema de refrigeración que contiene lubricantes en estado líquido. Tal eliminación se puede lograr en cualquiera de un número de formas conocidas en la técnica, incluyendo el uso de un sistema de recuperación de refrigerante, tal como el sistema de recuperación fabricado por Robinair de Ohio. Como alternativa, se puede adjuntar un recipiente refrigerante enfriado evacuado al lado de baja presión de un sistema de refrigeración, de manera que el refrigerante gaseoso se extrae en el recipiente evacuado y se elimina. Además, se puede unir un compresor a un sistema de refrigeración para bombear el refrigerante desde el sistema hacia un recipiente evacuado. A la luz de la descripción anterior, los expertos normales en la técnica serán capaces fácilmente de eliminar lubricantes que contienen cloro de los sistemas de refrigeración y proporcionar un sistema de refrigeración que tiene en él un lubricante a base de hidrocarburo y sustancialmente ningún refrigerante que contenga cloro según la presente descripción.

45 En la presente descripción se puede usar cualquiera de un amplio intervalo de métodos para introducir las presentes composiciones refrigerantes en un sistema de refrigeración. Por ejemplo, un método comprende unir un recipiente refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y encender el compresor del sistema de refrigeración para llevar el refrigerante al sistema. En tales realizaciones, el recipiente refrigerante se puede colocar en una escala de manera que la cantidad de composición refrigerante que entra al sistema se pueda monitorizar. Cuando se ha introducido en el sistema una cantidad deseada de composición refrigerante, se detiene la carga. Como alternativa, se puede usar un amplio intervalo de métodos de carga.

55 La presente descripción también proporciona sistemas de refrigeración que comprenden una composición refrigerante como se describe anteriormente, y métodos de producción de calor o de frío al condensar y/o evaporar una composición de la presente descripción. Tales métodos para enfriar un artículo comprenden típicamente condensar una composición refrigerante que comprende una composición semejante a un azeótropo de la presente descripción, y después evaporar la composición refrigerante en la vecindad del artículo a enfriar. Los métodos para calentar un artículo comprenden típicamente condensar una composición refrigerante que comprende una composición semejante a un azeótropo de la presente descripción en la vecindad del artículo a calentar, y después evaporar la composición refrigerante.

60 En otra realización, las composiciones semejantes a un azeótropo de esta descripción se pueden usar como propelentes en composiciones pulverizables, ya sea solos o en combinación con propelentes conocidos. La

composición propelente comprende las composiciones semejantes a un azeótropo de esta descripción. En algunas realizaciones, se pueden añadir elementos adicionales a las composiciones semejantes a un azeótropo para formar un propelente. El ingrediente activo a pulverizar junto con ingredientes inertes, disolventes, y otros materiales, también pueden estar presentes en la mezcla pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable está en aerosol. Los materiales activos adecuados a pulverizar incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, pulverizaciones para el cabello, limpiadores, agentes que eliminan fundentes, y agentes abrillantadores, así como materiales medicinales tales como medicamentos contra el asma y contra la halitosis.

Aún otra realización de la presente descripción se refiere a un agente de soplado que comprende una o más composiciones semejantes a un azeótropo de la descripción. En otras realizaciones, la descripción proporciona composiciones espumables, y preferiblemente composiciones de espumas de poliuretano y de poliisocianurato, y métodos para preparar espumas. En tales realizaciones de espumas, una o más de las presentes composiciones semejantes a un azeótropo se incluyen como agente de soplado en una composición espumable, composición la cual incluye preferiblemente uno o más componentes adicionales capaces de reaccionar y espumar en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura celular. También se puede usar o adaptar cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica para uso según las realizaciones de espumas y métodos de la presente descripción.

En algunos aspectos, un procedimiento para formar una espuma termoestable puede incluir combinar una cantidad eficaz de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno con una cantidad eficaz de un alcohol seleccionado del grupo de metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc-butanol, isobutanol, 2-etil hexanol, y cualquier combinación de los mismos, para formar un agente de soplado que en algunos aspectos tiene propiedades azeotrópicas. Se debería observar que en algunas aplicaciones el agente o agentes de soplado de la presente descripción no tienen propiedades azeotrópicas, ya que los componentes de una aplicación de espuma provocan que el agente de soplado no tenga propiedades azeotrópicas. El agente de soplado se añade a una composición espumable para formar una mezcla, y la mezcla se hace reaccionar en condiciones eficaces para formar una estructura celular. En algunas realizaciones, el agente de soplado se añade indirectamente a la composición espumable.

En algunos aspectos, la composición espumable comprende un lado A y un lado B, en la que el lado B es una mezcla de polioliol formulada formada a partir de componentes seleccionados del grupo de polioliol o polioliol, tensioactivo o tensioactivos, catalizador o catalizadores, adyuvante o adyuvantes, y cualquier combinación de los mismos, y el lado A es isocianato. El agente de soplado se añade al lado A antes de combinar el lado A y el lado B, o el agente de soplado se añade al lado B antes de combinar el lado A y el lado B, en el que el agente de soplado forma celdas en la estructura celular de la espuma termoestable. En algunos aspectos, el agente de soplado se añade a la composición espumable durante la formación de la espuma termoestable. El lado A, el lado B, y el agente de soplado se pueden combinar también usando una cabeza de espuma. En algunos aspectos, el agente de soplado se añade a la mezcla de polioliol totalmente formulada, el isocianato – o lado A, o como una tercera corriente durante el proceso de espumación al lado A, al lado B, o directamente en la cabeza de la espuma. La composición del lado B y el lado A se juntan, se mezclan mediante métodos apropiados – habitualmente cabeza de espuma, y se dispensan en la aplicación, en la que se produce la reacción, y el agente de soplado forma las celdas en la espuma plástica.

Otros usos de las composiciones semejantes a un azeótropo descritas en la presente incluyen, pero no se limitan a, el uso como disolventes, agentes de limpieza, y similares. Los expertos en la técnica serán capaces fácilmente de adaptar las presentes composiciones para uso en tales aplicaciones sin experimentación excesiva.

La descripción se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos, que pretenden ser ilustrativos, pero de ninguna manera limitantes.

El Ejemplo 1 proporciona un ebulómetro que consiste en un tubo encamisado de vacío con un condensador en la parte superior que está equipado además con un termómetro de cuarzo. Se cargan alrededor de 23,5 g de trans-HFO-1234ze al ebulómetro, y entonces se añade EtOH en incrementos medidos pequeños. Se observa depresión de la temperatura cuando se añade EtOH a trans-HFO-1234ze, indicando que se forma un azeótropo binario de ebullición mínima. Desde más de alrededor de 0 hasta alrededor de 20 por ciento en peso de EtOH, el punto de ebullición de la composición permanece por debajo o alrededor del punto de ebullición de trans-HFO-1234ze. Se mostraron las mezclas binarias mostradas en la Tabla 1, y el punto de ebullición de las composiciones no estuvo por encima del punto de ebullición de trans-HFO-1234ze. Las composiciones muestran propiedades de azeótropo y/o semejantes a azeótropo a lo largo de este intervalo.

Tabla 1 – Composiciones de trans-HFO-1234ze/EtOH a 98,6 kPa (14,3 psia):

T (C)	% en peso de Trans-1234ze	% en peso de EtOH
-19,02	100,00	0,00
-19,02	99,83	0,17

ES 2 610 995 T3

T (C)	% en peso de Trans-1234ze	% en peso de EtOH
-19,03	99,48	0,52
-19,03	99,14	0,86
-19,12	98,80	1,20
-19,13	98,13	1,87
-19,13	97,46	2,54
-19,14	96,16	3,84
-19,14	94,90	5,10
-19,13	93,06	6,94
-19,12	91,29	8,71
-19,12	89,59	10,41
-19,11	87,41	12,59
-19,11	85,34	14,66
-19,09	83,37	16,63

El Ejemplo 2 demuestra un comportamiento del agente de soplado que comprende alrededor de 92% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 8% en peso de etanol para la espuma de poliestireno formada en una extrusora de tipo de doble tornillo. El aparato empleado en este ejemplo es una extrusora de doble tornillo Leistritz que tiene las siguientes características:

Tornillos que giran en el mismo sentido de 30 mm

Relación L:D = 40:1

Boquilla: varilla (circular) de 5,0 mm

La extrusora se divide en 10 secciones, representando cada una una L:D de 4:1. La resina de poliestireno se introdujo en la primera sección, el agente de soplado se introdujo en la sexta sección, saliendo el extrusado en la décima sección a través de la boquilla. La extrusora funcionó como una extrusora de fundido/mezclamiento/enfriamiento.

La resina de poliestireno, a saber, Nova Chemical – poliestireno de grado de extrusión general, identificada como Nova 1600, se alimenta a la extrusora en las condiciones indicadas anteriormente. La resina tiene una temperatura de la masa fundida recomendada de 191-274°C (375°F-525°F). La presión de la extrusora en la boquilla es alrededor de 9308 kPa (1350 libras por pulgada al cuadrado (psi)), y la temperatura en la boquilla es alrededor de 130°C.

Se añade un agente de soplado a la extrusora en la localización indicada anteriormente, incluyéndose alrededor de 0,5% en peso de talco, en base al agente de soplado total, como agente de nucleación. La espuma se produce usando el agente de soplado a concentraciones de 8,7% en peso y 10,7% en peso según la presente descripción. La densidad de la espuma producida está en el intervalo de alrededor de 0,07 gramos por centímetro cúbico a 0,08 gramos por centímetro cúbico, con un tamaño de celda de alrededor de 300 a alrededor de 700 micrómetros. Las espumas, de aproximadamente 30 milímetros de diámetro, son visualmente de una calidad muy buena, de tamaño fino de celda, y sin orificios o espacios vacíos visibles o aparentemente soplados.

Además, las extrusiones de la espuma, en condiciones similares del procedimiento, con una concentración del agente de soplado de alrededor de 10,7% en peso, sin agente de nucleación, dieron espumas con un tamaño de celda de alrededor de 600 a alrededor de 1500 micrómetros.

Tabla 2 – Condiciones de procesamiento de la extrusión para trans-HFO-1234ze/EtOH (92% en peso/8% en peso)

Agente de soplado	Composición de agente de soplado (%)	Presión de agente de soplado (psi) kPa	Presión de la boquilla (psi) kPa	Temp. de la masa fundida (°C)	Densidad (g/cc)
8/92 etanol/1234ze	10,7	(520) 3585	(1300-1400) 8963-9653	132,7	0,078
8/92 etanol/1234ze	8,7	(700) 4826	(1400) 9653	130,8	0,07
8/92 etanol/1234ze	10,7	(750) 5171	(1350) 9308	129,5	0,1

Tabla 3 – Medida del tamaño de la celda para trans-HFO-1234ze/EtOH (92% en peso/8% en peso) en espuma de PS.

5

Agente de soplado	Densidad (g/cc)	Tamaño de la celda, sección transversal (micrómetros)	Tamaño de la celda, dirección de la máquina (micrómetros)
8/92 etanol/1234ze	0,07	457	324
8/92 etanol/1234ze (sin talco)	0,1	1454	648

10

El Ejemplo 3 proporciona un ebulómetro que consiste en un tubo encamisado de vacío con un condensador en la parte superior que está equipado además con un termómetro de cuarzo. Se cargan alrededor de 20 g de trans-HFO-1234ze al ebulómetro, y entonces se añade MeOH en incrementos medidos pequeños. De forma similar al Ejemplo 1 anterior, se encuentra un azeótropo de ebullición mínima a 5-6% en peso de MeOH y 94-95% en peso de trans-HFO-1234ze. Se encuentra un intervalo similar al azeotrópico hasta alrededor de 20% en peso de MeOH y 80% en peso de trans-HFO-1234ze.

15

También se debería observar que los términos “primero”, “segundo”, “tercero”, “superior”, “inferior”, y similares, se pueden usar aquí para modificar diversos elementos. Estos modificadores no implican un orden espacial, secuencial o jerárquico a los elementos modificados, excepto que se señale específicamente.

20

Mientras que la presente descripción se ha descrito con referencia a una o más realizaciones ejemplares, se entenderá por los expertos en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y que se pueden sustituir equivalentes por elementos de los mismos sin separarse del alcance de la presente descripción. Además, se pueden realizar muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la descripción sin separarse del alcance de la misma. Por lo tanto, se pretende que la presente descripción no esté limitada a la realización o realizaciones particulares descritas como el mejor modo contemplado, sino que la descripción incluirá todas las realizaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones anejas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición semejante a un azeótropo que comprende una cantidad eficaz de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno combinada con una cantidad eficaz de un alcohol seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc-butanol, isobutanol, 2-etil hexanol, y cualquier combinación de los mismos, en el que dicho alcohol está presente en dicha composición en una cantidad de más de 0 a alrededor de 25 por ciento en peso, y en el que dicho trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno está presente en dicha composición en una cantidad que oscila de alrededor de 75 a menos de 100 por cien en peso.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición tiene un punto de ebullición de alrededor de -20°C a alrededor de -19°C a una presión de alrededor de 98,6 kPa (14,3 psia).
- 10 3. La composición de la reivindicación 1, que comprende de más de 0 a alrededor de 15 por ciento en peso de dicho alcohol, y de alrededor de 85 a menos de 100 por cien en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
4. La composición de la reivindicación 1, que comprende de más de 0 a alrededor de 20% en peso de dicho alcohol, y de alrededor de 80 a menos de 100% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 15 5. La composición de la reivindicación 1, que comprende alrededor de 2 a alrededor de 15% en peso de dicho alcohol, y de alrededor de 85 a menos de 98 por ciento en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
6. Una composición según la reivindicación 2, que tiene un punto de ebullición de alrededor de -19,5°C a alrededor de -19°C a una presión de alrededor de 98,6 kPa (14,3 psia).
7. Una composición según cualquier reivindicación anterior, en la que dicho alcohol se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol e iso-propanol.
- 20 8. La composición de cualquier reivindicación anterior, en la que dicho alcohol comprende etanol.
9. Una composición de espuma que comprende al menos un componente de espuma termoestable, y una composición semejante a un azeótropo como se define en cualquier reivindicación anterior, y en la que dicho componente de espuma termoestable se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, polietileno, polipropileno, politereftalato de etileno, y cualquier combinación de los mismos.
- 25 10. Una composición de espuma según la reivindicación 9, en la que el componente de espuma termoplástica es una composición extruible.
11. Un propelente de aerosol que comprende una composición semejante a un azeótropo como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Un procedimiento que forma una espuma termoplástica, que comprende:
 - 30 proporcionar un agente de soplado que comprende una composición semejante a un azeótropo como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8;
 - añadir dicho agente de soplado a una composición espumable para formar una mezcla; y
 - espumar dicha mezcla en condiciones eficaces para formar una estructura celular.
- 35 13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicha composición espumable comprende uno o más componentes capaces de reaccionar y espumar para formar una espuma termoplástica seleccionada del grupo que consiste en poliestireno, polietileno, polipropileno, politereftalato de etileno, y cualesquiera combinaciones de los mismos.
14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicho agente de soplado se añade indirectamente a dicha composición espumable.
- 40 15. Uso como agente de soplado de una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
16. Una composición pulverizable que comprende una composición similar a un azeótropo como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y un material a pulverizar.
17. La composición pulverizable de la reivindicación 16, en la que el material a pulverizar se selecciona de materiales cosméticos y materiales medicinales.
- 45 18. La composición pulverizable de la reivindicación 17, en la que el material a pulverizar se selecciona de perfumes, pulverizaciones para el cabello, limpiadores, agentes que eliminan fundentes, agentes abrillantadores, medicaciones contra el asma y medicaciones contra la halitosis.
19. La composición pulverizable de cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, que es un aerosol.

20. Uso de una composición semejante a un azeótropo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como disolvente.