

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 087**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2003 E 10011130 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2258784**

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

30 Prioridad:

25.10.2002 US 421263 P

25.10.2002 US 421435 P

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

10.10.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

101 Columbia Road

Morristown, NJ 07962, US

72 Inventor/es:

PHAM, HANG T. y

SINGH, RAJIV R.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 637 087 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

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a composiciones que tienen utilidad en calidad de un agente propulsor.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10

Fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado un uso generalizado en muchas aplicaciones comerciales e industriales. Por ejemplo, fluidos basados en fluorocarbonos se utilizan frecuentemente como un fluido de trabajo en sistemas tales como aplicaciones de acondicionamiento del aire, bomba de calor y de refrigeración. El ciclo de la compresión de vapor es uno de los métodos tipo más comúnmente utilizados para conseguir la refrigeración o el calentamiento en un sistema de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor implica habitualmente el cambio de fases del refrigerante desde la fase líquida a la fase de vapor a través de la absorción de calor a una presión relativamente baja y luego desde la fase de vapor a la fase líquida a través de la eliminación de calor a una presión y temperatura relativamente bajas, comprimir el vapor hasta una presión relativamente elevada, condensar el vapor a la fase líquida a través de la eliminación de calor a esta presión y temperatura relativamente elevadas y luego reducir la presión para iniciar de nuevo el ciclo.

15

20

Mientras que el fin primario de la refrigeración consiste en eliminar el calor de un objeto u otro fluido a una temperatura relativamente baja, el fin principal de una bomba de calor consiste en añadir calor a una temperatura más elevada con respecto al entorno.

25

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

30

En los últimos años ha crecido la preocupación sobre el potencial daño a la atmósfera y clima de la Tierra y, a este respecto, se han identificado como particularmente problemáticos determinados compuestos basados en cloro. El uso de composiciones con contenido en cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFCs), hidrofluorocarbonos (HFCs) y similares) en calidad de agentes refrigerantes en sistemas de acondicionamiento del aire y de refrigeración se ha visto desfavorecido debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociadas con muchos compuestos de este tipo. Así, ha existido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos que ofrezcan alternativas para las aplicaciones de refrigeración y de la bomba de calor. Por ejemplo, se ha vuelto deseable retro-ajustar los sistemas de refrigeración con contenido en cloro reemplazando agentes refrigerantes con contenido en cloro por compuestos refrigerantes que no contengan cloro y que no agotarán la capa de ozono tales como hidrofluorocarbonos (HFCs).

35

40

La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluidas particularmente aplicaciones de transferencia de calor, utilizar composiciones que no sean inflamables. Así, 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 establece que son no inflamables según se determina de acuerdo con la norma ASTM E-681 de fecha 2002, que se incorpora en esta memoria como referencia. Desgraciadamente, muchos HFCs que podrían ser de otro modo deseables para ser utilizados en composiciones refrigerantes, son inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno de ellos inflamables y, por lo tanto, no son viables para uso en muchas aplicaciones.

50

Fluoroalquenos superiores, es decir, alquenos sustituidos con flúor que tengan al menos cinco átomos de carbono, han sido sugeridos para uso como agentes refrigerantes. La patente de EE.UU. n° 4.788.352 - Smutny se dirige a la producción de compuestos C₅ a C₈ fluorados que tengan al menos un cierto grado de insaturación. La patente de Smutny identifica a olefinas superiores de este tipo como conocidas por su utilidad como agentes refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes y compuestos intermedios en diversas reacciones químicas (véase la columna 1, líneas 11-22).

55

60

Mientras que las olefinas fluoradas descritas en Smutny pueden tener un cierto nivel de eficacia en aplicaciones de

transferencia de calor, se piensa que compuestos de este tipo también pueden tener determinados inconvenientes. Por ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar los sustratos, particularmente plásticos para fines generales tales como resinas acrílicas y resinas de ABS. Además de ello, los compuestos olefínicos superiores descritos en Smutny pueden también ser indeseables en determinadas aplicaciones, debido al potencial nivel de toxicidad de este tipo de compuestos que puede surgir como resultado de la actividad plaguicida señalada por Smutny. También, compuestos de este tipo pueden tener un punto de ebullición que sea demasiado elevado para hacerles útiles como un agente refrigerante en determinadas aplicaciones.

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

El documento US-A-3723318 describe agentes propulsores de aerosol y agentes refrigerantes basados en trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$).

El documento US-A-6300378 describe composiciones que comprenden bromo, que contienen aditivos halocarbonados que se utilizan para disminuir o eliminar la inflamabilidad de los propulsores de los aerosoles, refrigerantes, agentes de soplado de espumas, disolventes y esterilizantes.

El documento JP H04-110388 se refiere a la obtención de fluidos novedosos para utilizar en la transferencia de calor que son adecuados para bombas de calor y máquinas térmicas. La invención descrita es un medio de transferencia de calor que comprende un compuesto orgánico que se puede representar mediante la fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_m\text{F}_n$ (en donde m está comprendido entre 1 y 5, n está comprendido entre 1 y 5, y $m+n = 6$) y que tiene un doble enlace en la estructura molecular.

La solicitante ha llegado pues a apreciar una necesidad de composiciones que sean potencialmente útiles en numerosas aplicaciones, al tiempo que eviten uno o más de los inconvenientes arriba señalados.

SUMARIO

De acuerdo con la presente invención, una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) es útil como propulsor en una composición atomizable para su uso en medicina o para su uso en el tratamiento del asma o la halitosis. La presente invención también proporciona una composición que comprende HFO-1234ze para utilizar como un propulsor en una composición que comprende un material médico.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

En esta memoria se describen las clases de compuestos tetrafluoropropeno (HFO-1234) y pentafluoropropeno (HFO-1225).

El compuesto que es útil en la presente invención es el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y cualquiera de todos los estereoisómeros de este compuesto. La solicitante ha descubierto que este compuesto tiene un nivel de toxicidad aguda muy bajo según se ha medido mediante la exposición a la inhalación de ratones y ratas.

Los compuestos descritos en esta memoria, concretamente HFO-1225 y HFO-1234, son materiales conocidos y están registrados en las bases de datos de Chemical Abstracts.

Además de ello, generalmente en la bibliografía de patentes se describen métodos para producir fluoroalquenos. Por ejemplo, la producción de tetrafluoropropenos tal como $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ mediante fluoración en fase de vapor catalítica de diversos compuestos C_3 con contenido en halógeno saturados e insaturados se describe en las patentes de EE.UU. n°s 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786. La patente de EE.UU. n° 5.532.419 describe un proceso catalítico en fase de vapor para la preparación de fluoroalqueno utilizando un cloro- o bromo-halofluorocarbono y HF. 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 la fase de vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en la fase líquida con una disolución alcohólica de KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Además, métodos para producir compuestos divulgados en esta memoria se describen, en general, en relación con la solicitud de patente de los Estados Unidos presentada al mismo tiempo, titulada "Procedimiento para producir fluoroalquenos" con el número de expediente del agente (H0003789 (26267)).

- 5 Se piensa que las presentes composiciones poseen propiedades que son ventajosas por un cierto número de razones importantes. Por ejemplo, la solicitante piensa, basado al menos en parte en un modelo matemático, que la fluoro-olefina que es útil en la invención no tendrá efecto negativo sustancial alguno sobre la química de la atmósfera, siendo un contribuyente despreciable al agotamiento del ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Las composiciones preferidas de la presente invención tienen, así, la ventaja de no contribuir esencialmente al agotamiento del ozono. Las composiciones preferidas tampoco contribuyen esencialmente al calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.
- 10 Preferiblemente, las composiciones de la presente invención tienen un potencial de calentamiento global (GWP – siglas en inglés) no mayor que 150, más preferiblemente, no mayor que 100 e incluso más preferiblemente, no mayor que 75. Tal como se utiliza en esta memoria, el “GWP” se mide con relación al de dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte en el tiempo 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”.
- 15 Las presentes composiciones tienen también preferiblemente un potencial de agotamiento del ozono (ODP – siglas en inglés) 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, “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”.
- 20

COMPOSICIONES DE AGENTES PROPULSORES

- 25 La presente invención proporciona composiciones de agentes propulsores que comprenden o consisten esencialmente en HFO-1234ze, siendo dicha composición de agente propulsor preferiblemente una composición atomizable. Las composiciones de agente propulsor de la presente invención comprenden preferiblemente un material a ser atomizado que es un material medicinal y un agente propulsor que comprende, consiste esencialmente o consiste en un HFO-1234ze. En la mezcla atomizable también pueden estar presentes ingredientes, disolventes y otros materiales inertes. Preferiblemente, la composición atomizable es un aerosol.
- 30 Materiales medicinales adecuados incluyen medicamentos anti-asma y anti-halitosis.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una composición atomizable para su uso en medicina, comprendiendo dicha composición atomizable un propulsor que comprende HFO-1234ze y un material a ser atomizado, en donde dicho material a ser atomizado es un material medicinal.
- 10 2.- Una composición atomizable para su uso en el tratamiento del asma, comprendiendo dicha composición atomizable un propulsor que comprende HFO-1234ze y un material a ser atomizado, en donde dicho material a ser atomizado comprende un medicamento anti-asma.
- 15 3.- Una composición atomizable para su uso en el tratamiento de la halitosis, comprendiendo dicha composición atomizable un propulsor que comprende HFO-1234ze y un material a ser atomizado, en donde dicho material a ser atomizado comprende un medicamento anti-halitosis.
- 20 4.- La composición para su uso de acuerdo con la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición es un aerosol.
- 25 5.- La composición para su uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición tiene un Potencial del Calentamiento Global (GWP) no mayor que 150, más preferiblemente no mayor que 100 e incluso más preferiblemente no mayor que 75.
- 30 6.- La composición para su uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición tiene 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.
- 35 7.- La composición para su uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el propulsor consiste esencialmente en HFO-1234ze.
- 40 8.- El uso como propulsor de una composición que comprende HFO-1234ze, en una composición que comprende un material medicinal.
- 45 9.- El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el propulsor consiste esencialmente en HFO-1234ze.
- 10.- El uso de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en donde dicho material medicinal comprende medicamentos anti-asma o anti-halitosis.
- 11.- El uso de acuerdo con cualquiera las reivindicaciones 8 a 10, en donde la composición es un aerosol.
- 12.- El uso de acuerdo con la cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde la composición tiene un Potencial del Calentamiento Global (GWP) no mayor que 150, más preferiblemente no mayor que 100, e incluso más preferiblemente no mayor que 75.
- 13.- El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde la composición tiene 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.