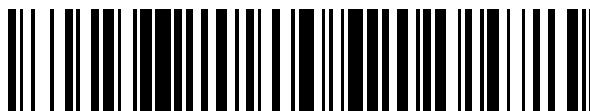


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 872**

51 Int. Cl.:

A62D 1/00 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C09K 3/30 (2006.01)
C09K 5/00 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2008** **PCT/US2008/005481**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2008** **WO08134061**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2008** **E 08767434 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017** **EP 2139568**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo**

30 Prioridad:

27.04.2007 US 926617 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2017

73 Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US

72 Inventor/es:

ROBIN, MARK, L.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 638 872 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 Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente de EE.UU. 60/926617 presentada el 27 de abril de 2007, las solicitudes de patente de EE.UU. 60/930467, 60/930445 y 60/930383 presentadas el 16 de mayo de 2007, las solicitudes de patente de EE.UU. 60/931960 y 60/931875 presentadas el 24 de mayo de 2007, la solicitud de patente de EE.UU. 60/967874 presentada el 7 de septiembre de 2007, la solicitud de patente de EE.UU. 60/962203 presentada el 5 de octubre de 2007, y la solicitud de patente de EE.UU. 60/999871 presentada el 22 de octubre de 2007.

Antecedentes de la invención

Campo de la descripción

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

Descripción de la técnica relacionada

Durante las últimas décadas muchas industrias han estado trabajando para encontrar sustitutos de los clorofluorocarbonos (CFC) e hidroc fluorocarbonos (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).

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 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, FC-1336mzz) se cree que cumplen ambos objetivos.

El documento JP 5 179043 A de Daikin describe azeótropos de Z-FC-1336mzz con pentano e isopentano. El documento US 5 578 137 A de Shealy describe azeótropos de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano con formiato de metilo.

Resumen de la invención

Esta descripción proporciona una composición que consiste en (a) Z-FC-1336mzz y (b) formiato de metilo; en la que el formiato de metilo está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica con Z-FC-1336mzz.

Breve resumen de los dibujos

La FIG. 1 es una representación gráfica de un azeótropo y composiciones similares a azeótropos que consisten en Z-FC-1336mzz y formiato de metilo a una temperatura de aproximadamente 50,1°C.

Descripción detallada de la invención

En muchas aplicaciones, es conveniente el uso de un solo componente puro o una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo. 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 o similar a azeótropo, 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. 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 o similar a azeótropo, 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 convierta en inflamable o que tenga un rendimiento de refrigeración bajo. Por consiguiente, es necesario usar mezclas azeotrópicas o similares a azeótropos en estas y otras aplicaciones, por ejemplo, mezclas azeotrópicas que contengan Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, Z-FC-1336mzz).

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

El FC-1336mzz puede existir como uno de dos isómeros configuracionales, E o Z. El FC-1336mzz como se usa en

la presente memoria, se refiere a los isómeros Z-FC-1336mzz o E-FC-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.

El Z-FC-1336mzz es un compuesto conocido, y su método de preparación ha sido descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente de EE.UU. No. 60/926293 presentada el 26 de abril de 2007 y publicada como US 2008/0269532 A1.

Por cantidad eficaz se entiende una cantidad que, cuando se combina con Z-FC-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.

Una composición similar a azeótropo significa una composición que se comporta como una composición azeotrópica (es decir, tiene características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionar por ebullición o evaporación). Por lo tanto, durante la ebullición o evaporación, las composiciones de vapor y líquido, si cambian en absoluto, solo cambian en una extensión mínima o insignificante. Esto es diferente de las composiciones que no son similares a azeótropos en las que durante la ebullición o evaporación, las composiciones de vapor y líquido cambian en un grado sustancial.

Adicionalmente, las composiciones de tipo azeotrópico presentan presión en el punto de rocío y presión en el punto de burbujeo prácticamente sin diferencial de presión. Es decir que la diferencia en la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja a una temperatura dada será un valor pequeño. Las composiciones con una diferencia en la presión en el punto de rocío y presión en el punto de burbujeo menor o igual a 5 por ciento (basado en la presión de punto de burbuja) se consideran similares a azeótropos.

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 o similar a azeótropo. 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. 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 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 Z-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 Z-FC-1336mzz y formiato de metilo forman composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos.

Para determinar la volatilidad relativa de este par binario, se usó el método PTx descrito antes. Se midió la presión absoluta total 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 Z-FC-1336mzz/formiato de metilo se muestra en la figura 1, que ilustra de forma gráfica la formación de una composición azeotrópica y similar a azeótropo que consiste en Z-FC-1336mzz y formiato de metilo, como se indica por una mezcla de aproximadamente 20,4% en moles de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 79,6% en moles de formiato de metilo que tiene la presión más alta del intervalo de composiciones a esta temperatura. Basándose en estos descubrimientos, se ha calculado que el Z-FC-1336mzz y formiato de metilo forman composiciones azeotrópicas en el intervalo de aproximadamente 25,4 por ciento en moles a aproximadamente 15,6 por ciento en moles de Z-FC-1336mzz y de aproximadamente 74,6 por ciento en moles a aproximadamente 84,4 por ciento en moles de formiato de metilo (que forman composiciones azeotrópicas que hierven a una temperatura de -20°C a aproximadamente 100°C y a una presión de 10 kPa (1,4 psia) a 779 kPa (113 psia)). Se indican algunas realizaciones de composiciones azeotrópicas en la tabla 1.

Tabla 1. Composiciones azeotrópicas

Temperatura azeotrópica (°C)	Presión azeotrópica, kPa (psia)	Z-FC-1336mzz (% en moles)	Formiato de metilo (% en moles)
-20.0	9,51 (1,38)	25.4	74.6
- 10.0	16,5 (2,40)	25.2	74.8
0.0	27,4 (3,97)	24.8	75.2
10.0	43,4 (6,30)	24.3	75.7
20.0	66,5 (9,64)	23.7	76.3
30.0	98,6 (14,3)	22.9	77.1
40.0	141 (20,5)	22.1	77.9
50.0	198 (28,7)	21.2	78.8
60.0	270 (39,2)	20.2	79.8
70.0	361 (52,4)	19.1	80.9
80.0	475 (68,9)	18.0	82.0
90.0	617 (89,0)	16.8	83.2
100.0	781 (113,3)	15.6	84.4

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 un 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
10 de pulido, y agentes de secado de desplazamiento.

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 en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

- 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 Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

- 20 Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento que usa una composición azeotrópica como un disolvente, en donde dicha composición azeotrópica consiste en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

- 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 en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo, como se define en las
25 reivindicaciones adjuntas.

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 Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

- 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 Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

- Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento que usa una composición azeotrópica como dieléctrico, en donde dicha composición azeotrópica consiste Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y formiato de metilo, como se define en las reivindicaciones adjuntas.
35

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición azeotrópica que consiste esencialmente en de 25,4 por ciento en moles a 15,6 por ciento en moles de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y de 74,6 por ciento en moles a 84,4 por ciento en moles de formiato de metilo que hierve a una temperatura de -20°C a 100°C y a una presión de 10 kPa (1,4 psia) a 779 kPa (113 psia).
- 5 2.- Un procedimiento para preparar una espuma termoplástica o termoestable que comprende usar una composición como la reivindicada en la reivindicación 1 como un agente de soplado.
- 3.- Un procedimiento para producir refrigeración que comprende condensar una composición como la reivindicada en la reivindicación 1 y después evaporar dicha composición azeotrópica en las proximidades del cuerpo a enfriar.
4. Uso de una composición como la reivindicada en la reivindicación 1 como un disolvente.
- 10 5.- Un procedimiento para producir un producto en aerosol que comprende usar la composición como la reivindicada en la reivindicación 1 como un propulsor.
- 6.- Uso de una composición como la reivindicada en la reivindicación 1 como medio de transferencia de calor.
- 7.- Un procedimiento para extinguir o suprimir un incendio que comprende usar una composición como la reivindicada en la reivindicación 1 como un agente de extinción o supresión de incendio.
- 15 8.- Uso de una composición como la reivindicada en la reivindicación 1 como dieléctrico.

**FIGURA 1. Datos VLE (equilibrio vapor-líquido)
para Z-FC-1336mzz/Formiato de metilo a 50,1°C)**

