

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 404**

51 Int. Cl.:

**C09K 3/30**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2006 PCT/US2006/042632**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2007 WO07053671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2006 E 06827265 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 1954778**

54 Título: **Propulsores de aerosol que comprenden fluorocarburos no saturados**

30 Prioridad:

**01.11.2005 US 732292 P**

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

**26.10.2017**

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)  
1007 Market Street  
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**CREAZZO, JOSEPH, ANTHONY;  
NAPPA, MARIO, JOSEPH;  
SIEVERT, ALLEN, CAPRON y  
SWEARINGEN, EKATERINA, N.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 639 404 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**

Propulsores de aerosol que comprenden fluorocarburos no saturados

**Campo de la invención**

- 5 Se describen en este documento composiciones propulsoras de aerosoles que comprenden hidrofluorocarburos insaturados. También se describe el uso de estas composiciones en la preparación de productos en aerosol.

**Antecedentes de la invención**

- 10 A comienzos de la década de 1970 se empezó a expresar preocupación por el agotamiento de la capa de ozono estratosférica (que proporciona protección contra la penetración de radiación ultravioleta en la atmósfera terrestre) por los átomos de cloro introducidos en la atmósfera por la liberación de clorofluorocarburos. Estos clorofluorocarburos se usaron como propulsores en aerosoles, como agentes de soplado para espumas, como refrigerantes y como sistemas de disolventes de limpieza/secado. Debido a la gran estabilidad química de los clorofluorocarburos totalmente halogenados, según la teoría del agotamiento de la capa de ozono, estos compuestos no se descomponen en la troposfera de la Tierra sino que llegan a la estratosfera donde degradan lentamente los átomos de cloro liberadores que a su vez reaccionan con el ozono.

- 15 La preocupación alcanzó tal nivel que en 1978 la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) prohibió los usos no esenciales de clorofluorocarburos totalmente halogenados (CFC) como propulsores de aerosoles, y en 1995 prohibió los usos no esenciales de propulsores de hidroclorofluorocarburo (HCFC).

- 20 Existe también una demanda de propulsores en aerosol que tengan una reactividad fotoquímica significativamente menor que los hidrocarburos que contribuyen a la formación de ozono ambiental y contaminación urbana a nivel del suelo. Estos compuestos se denominan típicamente COV (compuesto orgánico volátil) o no COV.

La descripción de la presente invención se refiere al descubrimiento de composiciones que incluyen hidrofluorocarburos insaturados. Estas composiciones tienen un potencial cero de agotamiento del ozono (ODP), un bajo potencial de calentamiento global (GWP) y un COV menor que los hidrocarburos. Estas composiciones son útiles como componentes puros o en mezclas. Estas composiciones se usan como propulsores de aerosol.

- 25 Los propulsores que comprenden fluoropropenos se describen en el documento de EE.UU. 2004/0256594 A1, en la Patente de EE.UU. No. 3.884.828, en el documento de EE.UU. 2005/0233934 A1 y en el documento WO 2004/037913 A2.

**Sumario de la invención**

- 30 Un aspecto es para un propulsor que comprende al menos un hidrofluorocarburo que tiene la fórmula E- o Z-  $R^1CH=CHR^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  son, independientemente, grupo perfluoroalquilo de  $C_1$  a  $C_6$ .

Un aspecto adicional es para una composición pulverizable que comprende el propulsor descrito anteriormente. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol.

Otros objetos y ventajas resultarán evidentes para los expertos en la técnica con referencia a la descripción detallada que sigue a continuación.

**Descripción detallada de la invención**

- 40 Cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un intervalo, un intervalo preferido o una lista de valores superiores preferibles y valores preferibles inferiores, esto debe entenderse como que describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite del intervalo superior o valor preferido y cualquier límite o valor preferido del intervalo inferior, independientemente de que se describan separadamente los intervalos. Cuando se menciona en este documento un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique lo contrario, se pretende que el intervalo incluya los extremos de los mismos y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos citados al definir un intervalo.

- 45 Un aspecto se refiere a composiciones útiles en aerosol; es decir, sistemas de dispensación presurizados. La presente descripción se refiere en particular al campo de las composiciones de aerosol que presentan una responsabilidad medioambiental al mismo tiempo que conservan las propiedades deseables asociadas con los sistemas dispensadores de aerosol.

- 50 Existen numerosas dificultades asociadas con la formulación de los propulsores ambientalmente responsables para su uso con sistemas de dispensación de aerosol, incluyendo, pero sin limitarse a ello, el logro de una composición soluble en una sola fase que conservará las características de pulverización deseables y las características de rendimiento del producto de los aerosoles comercializados actualmente. La inflamabilidad también es una preocupación. También es problemático en la formulación de productos para el cuidado personal obtener una

composición útil para dispensar el ingrediente activo de un sistema dispensador de aerosol sin efectos secundarios tóxicos.

Los productos de aerosol son generalmente preferidos frente a los productos dispensados por bombas u otros sistemas. Las muchas ventajas de los aerosoles provienen del hecho de que el aire no es aspirado en el recipiente de aerosol para reemplazar los ingredientes dispensados. Por lo tanto, el producto no está expuesto a efectos de deterioro u oxidación del aire y/o humedad transitoria, el producto mantiene su esterilidad y no es necesario incluir conservantes en la composición del producto. Los consumidores prefieren los aerosoles por su comodidad, facilidad de uso y limpieza. En términos generales, las características de la pulverización dispensada de los sistemas de aerosol son superiores a las de otros sistemas. La composición del producto se aplica generalmente con una pulverización más fina y más uniforme que cuando se aplica con pulverizadores de bomba. Los dispensadores de tipo bomba tienden a sobre-concentrar el producto en un punto debido a la incapacidad de mantener la uniformidad de la dispersión del producto en todo el área objetivo. Esto es importante, por ejemplo, en un producto de laca para el cabello donde es deseable que el pulverizador retenga la manejabilidad y confiera un estilo de peinado sin que, sin embargo, se añada peso sobre el cabello, se proporcione una sustentación antinatural o quede pegajoso al tacto.

Por lo tanto, es deseable desarrollar una composición homogénea, soluble y no tóxica con inflamabilidad limitada, útil en un sistema dispensador de aerosol para el cuidado personal, así como otros productos, que conserve características de pulverización ventajosas y otras propiedades de un aerosol, mientras se logra una cierta responsabilidad ambiental.

Por consiguiente, un aspecto es proporcionar una composición útil en un sistema dispensador de aerosol que logre las propiedades ventajosas de un aerosol.

Un objeto adicional es proporcionar un recipiente sellado con un sistema dispensador de aerosol y una composición que alcance los objetivos descritos en este documento.

Los objetivos anteriores se consiguen con las composiciones propulsoras de hidrofluorocarburos insaturados descritas en la presente memoria. Las composiciones se pueden formular con un ingrediente activo de aproximadamente 1-15% en peso, o más. El propulsor total puede variar de 15-95%.

También se contempla un sistema dispensador de aerosol que comprende un recipiente sellado equipado con una válvula distribuidora de aerosol y que contiene en su interior la composición y el ingrediente activo como se ha indicado anteriormente.

Una propiedad física importante asociada con la dispensación de productos en aerosol es la presión de vapor del propulsor. Por "presión de vapor" se entiende la presión ejercida cuando un gas propulsor licuado está en equilibrio con su vapor en un recipiente cerrado, tal como una lata de aerosol. La presión de vapor se puede medir conectando un manómetro a la válvula en una lata de aerosol o cilindro de gas que contiene la mezcla vapor/líquido. Un estándar de medición de la presión de vapor en la industria de aerosoles de EE.UU. es del calibre de libras por pulgada cuadrada (psig) con la mezcla gas/licuada a temperatura constante, más comúnmente a 70°F (21°C). La presión de vapor de los gases licuados más ampliamente utilizados como propulsores de aerosol variará en el intervalo de aproximadamente 20 a 90 psig (de 138 a 621 kPa) a 70°F (21°C). Los sistemas propulsores descritos en este documento tienen presiones de vapor en este intervalo.

Un aspecto abarca composiciones no tóxicas útiles en un sistema dispensador de aerosol. Las composiciones comprenden hidrofluorocarburos insaturados (HFC) solos o en mezcla entre sí u otros propulsores adecuados, incluyendo HFC saturados, hidrocarburos (HCs), dimetiléter, dióxido de carbono, óxido nitroso y nitrógeno. Pueden incluirse en la formulación ingredientes activos y aditivos opcionales con el fin de preparar diferentes formas de productos finales mediante numerosos métodos conocidos por los expertos en la técnica.

Una realización proporciona agentes de soplado que tienen la fórmula E- o Z-R<sup>1</sup>CH=CHR<sup>2</sup> (Fórmula I), en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son, independientemente, grupos perfluoroalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. Ejemplos de grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> incluyen, pero no se limitan a, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, y C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>. Ejemplos de compuestos de Fórmula I no limitantes se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

| Código | Estructura                                                           | Nombre químico                                          |
|--------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| F11E   | CF <sub>3</sub> CH = CHCF <sub>3</sub>                               | 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno                         |
| F12E   | CF <sub>3</sub> CH = CHC <sub>2</sub> F <sub>5</sub>                 | 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno                    |
| F13E   | CF <sub>3</sub> CH = CHCF <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluorohex-2-eno                 |
| F13iE  | CF <sub>3</sub> CH = CHCF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | 1, 1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno |

| Código | Estructura                            | Nombre químico                                                       |
|--------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| F22E   | $C_2F_5CH = CHC_2F_5$                 | 1, 1,1,2,2, 5,5,6,6,6-decafluorohex-3-eno                            |
| F14E   | $CF_3CH = CH (CF_2)_3CF_3$            | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-2-eno                       |
| F14iE  | $CF_3CH = CHCF_2CF_2- (CF_3)_2$       | 1,1,1,4,4,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-2-eno             |
| F14sE  | $CF_3CH = CHCF (CF_3)-C_2F_5$         | 1,1,1,4,5,5,6,6,6-nonfluoro-4-(trifluorometil)hex-2-eno              |
| F14tE  | $CF_3CH = CHC (CF_3)_3$               | 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4,4-bis(trifluorometil)pent-2-eno             |
| F23E   | $C_2F_5CH = CHCF_2C_2F_5$             | 1, 1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-3-eno                      |
| F23iE  | $C_2F_5CH = CHCF (CF_3)_2$            | 1,1,1,2,2,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-3-eno             |
| F15E   | $CF_3CH = CH (CF_2)_4CF_3$            | 1, 1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-2-eno                |
| F15iE  | $CF_3CH = CH-CF_2CF_2CF_2 (CF_3)_2$   | 1,1,1,4,4,5,5,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-2-eno      |
| F15tE  | $CF_3CH = CH-C (CF_3)_2C_2F_5$        | 1, 1,1,5, 5,6,6,6-octafluoro-4,4-bis (trifluorometil)hex-2-eno       |
| F24E   | $C_2F_5CH = CH (CF_2)_3CF_3$          | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-3-eno                 |
| F24iE  | $C_2F_5CH = CHCF_2CF_2- (CF_3)_2$     | 1,1,1,2,2,5,5,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-3-eno      |
| F24sE  | $C_2F_5CH = CHCF (CF_3)-C_2F_5$       | 1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-5-(trifluorometil)hept-3-eno      |
| F24tE  | $C_2F_5CH = CHC (CF_3)_3$             | 1,1,1,2,2,6,6,6-octafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno          |
| F33E   | $C_2F_5CF_2CH = CH-CF_2C_2F_5$        | 1, 1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-4-eno                |
| F3i3iE | $(CF_3)_2CFCH = CH-CF (CF_3)_2$       | 1,1,1,2,5,6,6,6-octafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno          |
| F33iE  | $C_2F_5CF_2CH = CH-CF (CF_3)_2$       | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-2-(trifluorometil)hept-3-eno      |
| F16E   | $CF_3CH = CH (CF_2)_5CF_3$            | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,,9,9,9-hexadecafluoronon-2-eno             |
| F16sE  | $CF_3CH = CHCF (CF_3)-(CF_2)_2C_2F_5$ | 1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-4-(trifluorometil)hept-2-eno |
| F16tE  | $CF_3CH = CHC (CF_3)_2-CF_2C_2F_5$    | 1,1,1,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hept-2-eno             |
| F25E   | $C_2F_5CH = CH (CF_2)_4CF_3$          | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-3-eno              |
| F25iE  | $C_2F_5CH = CH-CF_2CF_2CF_2 (CF_3)_2$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-3-eno  |
| F25tE  | $C_2F_5CH = CH-C (CF_3)_2C_2F_5$      | 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hept-3-eno     |
| F34E   | $C_2F_5CF_2CH = CH- (CF_2)_3CF_3$     | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-4-eno              |
| F34iE  | $C_2F_5CF_2CH = CH-CF_2CF_2 (CF_3)_2$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-4-eno  |
| F34sE  | $C_2F_5CF_2CH = CH-CF (CF_3)C_2F_5$   | 1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-6-(trifluorometil)oct-4-eno  |
| F34tE  | $C_2F_5CF_2CH = CH-C (CF_3)_3$        | 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,2-bis(trifluorometil)hept-3-eno     |
| F3i4E  | $(CF_3)_2CFCH = CH- (CF_2)_3CF_3$     | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-2-(trifluorometil)oct-3-eno  |

| Código | Estructura                                                                                                   | Nombre químico                                                              |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| F3i4iE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH} = \text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$                                 | 1,1,1,2,5,5,6,7,7,7-decafluoro-2,6-bis(trifluorometil)hept-3-eno            |
| F3i4sE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH} = \text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$                          | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hept-3-eno          |
| F3i4tE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH} = \text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$                                             | 1,1,1,2,6,6,6-heptafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)hex-3-eno               |
| F26E   | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{PH}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$                                        | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-3-eno              |
| F26sE  | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_2\text{C}_2\text{F}_5$               | 1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-5-(trifluorometil)non-3-eno   |
| F26tE  | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHC}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$                  | 1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-5,5-bis(trifluorometil)oct-3-eno       |
| F35E   | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$                            | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-4-eno              |
| F35iE  | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$        | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-8-(trifluorometil)non-4-eno |
| F35tE  | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$           | 1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-dodecafluoro-6,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno       |
| F3i5E  | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH} = \text{CH}-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$                                          | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-3-eno   |
| F3i5iE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH} = \text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$                      | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)oct-3-eno       |
| F3i5tE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH} = \text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$                         | 1,1,1,2,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)hept-3-eno           |
| F44E   | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH} = \text{CH}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$                                 | 1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-5-eno              |
| F44iE  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH} = \text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$                        | 1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-4-eno   |
| F44sE  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH} = \text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$                 | 1,1,1,2,2,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-3-(trifluorometil)non-4-eno   |
| F44tE  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH} = \text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$                                    | 1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,2,-bis(trifluorometil)oct-3-eno      |
| F4i4iE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH} = \text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$                      | 1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)oct-4-eno       |
| F4i4sE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH} = \text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$               | 1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno       |
| F4i4tE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH} = \text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$                                  | 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,6-tris(trifluorometil)hept-3-eno         |
| F4s4sE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH} = \text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-3,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno       |
| F4s4tE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH} = \text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$                    | 1,1,1,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,5-tris(trifluorometil)hept-3-eno           |
| F4t4tE | $(\text{CF}_3)_3\text{CCH} = \text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$                                              | 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,2,5,5-tetrakis(trifluorometil)hex-3-eno            |

Los compuestos de Fórmula I se pueden preparar poniendo en contacto un yoduro de perfluoroalquilo de la fórmula  $\text{R}^1\text{I}$  con una perfluoroalquiltrihidrolefina de la fórmula  $\text{R}^2\text{CH} = \text{CH}_2$  para formar un trihidroyodoperfluoroalcano de la fórmula  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CHIR}^2$ . Este trihidroyodoperfluoroalcano puede entonces deshidroyodarse para formar  $\text{R}^1\text{CH} = \text{CHR}^2$ . Alternativamente, la olefina  $\text{R}^1\text{CH} = \text{CHR}^2$  puede prepararse por deshidroyodación de un trihidroyodoperfluoroalcano

de la fórmula  $R^1CHICH_2R^2$  formado a su vez haciendo reaccionar un yoduro de perfluoroalquilo de la fórmula  $R^2I$  con una perfluoroalquiltrihidrolefina de la fórmula  $R^1CH = CH_2$ .

Dicho contacto de un yoduro de perfluoroalquilo con una perfluoroalquiltrihidrolefina puede tener lugar en modo discontinuo combinando los reactivos en un recipiente de reacción adecuado capaz de funcionar bajo la presión autógena de los reactivos y productos a la temperatura de reacción. Los recipientes de reacción adecuados incluyen los fabricados a partir de aceros inoxidables, en particular los del tipo austenítico, y las conocidas aleaciones de níquel alto, tales como aleaciones de níquel-cobre Monel®, aleaciones a base de níquel Hastelloy® y aleaciones de níquel-cromo Inconel®.

Alternativamente, la reacción puede llevarse a cabo en modo semi-discontinuo en el que el reaccionante de perfluoroalquiltrihidrolefina se añade al reaccionante de yoduro de perfluoroalquilo por medio de un aparato de adición adecuado tal como una bomba a la temperatura de reacción.

La proporción de yoduro de perfluoroalquilo frente a perfluoroalquiltrihidrolefina debe estar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, preferiblemente entre aproximadamente 1,5:1 y 2,5:1. Las proporciones inferiores a 1,5:1 tienden a dar como resultado grandes cantidades del aducto 2:1 según lo informado por Jeanneaux, et al. en Journal of Fluorine Chemistry, vol. 4, páginas 261-270 (1974).

Las temperaturas preferidas para poner en contacto dicho yoduro de perfluoroalquilo con dicha perfluoroalquiltrihidrolefina están preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 150°C a 300°C, preferiblemente de aproximadamente 170°C a aproximadamente 250°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C.

Los tiempos de contacto adecuados para la reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidrolefina son de aproximadamente 0,5 horas a 18 horas, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 horas.

El trihidroyodoperfluoroalcano preparado por la reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidrolefina puede usarse directamente en la etapa de deshidroyodación o puede recuperarse y purificarse preferiblemente por destilación antes de la etapa de deshidroyodación.

La etapa de deshidroyodación se lleva a cabo poniendo en contacto el trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica. Las sustancias básicas adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio), óxido de metal alcalino (por ejemplo óxido de sodio), hidróxidos de metales alcalinotérreos (por ejemplo, hidróxido de calcio), óxidos de metales alcalinotérreos (por ejemplo, óxido de calcio), alcóxidos de metales alcalinos (por ejemplo, metóxido de sodio o etóxido de sodio), amoníaco acuoso, amida sódica o mezclas de sustancias básicas tales como cal sodada. Las sustancias básicas preferidas son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Dicho contacto del trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica puede tener lugar en la fase líquida preferiblemente en presencia de un disolvente capaz de disolver al menos una parte de ambos reactivos. Los disolventes adecuados para la etapa de deshidroyodación incluyen uno o más disolventes orgánicos polares tales como alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y butanol terciario), nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo o adiponitrilo), dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o sulfolano. La elección del disolvente puede depender del producto de punto de ebullición y de la facilidad de separación de las trazas del disolvente del producto durante la purificación. Típicamente, el etanol o el isopropanol son buenos disolventes para la reacción.

Típicamente, la reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo por la adición de uno de los reactivos (ya sea la sustancia básica o el trihidroyodoperfluoroalcano) al otro reaccionante en un recipiente de reacción adecuado. Dicha reacción puede fabricarse a partir de vidrio, cerámica o metal y se agita preferentemente con un propulsor o mecanismo de agitación.

Las temperaturas adecuadas para la reacción de deshidroyodación son de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C. La reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo a presión ambiente o a presión reducida o elevada. Cabe destacar a las reacciones de deshidroyodación en las que el compuesto de Fórmula I se destila fuera del recipiente de reacción a medida que se forma.

Alternativamente, la reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo poniendo en contacto una disolución acuosa de dicha sustancia básica con una solución del trihidroyodoperfluoroalcano en uno o más disolventes orgánicos de menor polaridad tales como un alcano (por ejemplo, hexano, heptano u octano), hidrocarburo aromático (por ejemplo, tolueno), hidrocarburo halogenado (por ejemplo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o percloroetileno) o éter (por ejemplo, éter dietílico, éter metil terc-butílico, tetrahidrofurano, 2 metiltetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, diglima o tetraglima) en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores de transferencia de fase adecuados incluyen haluros de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio, hidrosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de

trietilbencilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio y cloruro de tricaprililmetilamonio), haluros de fosfonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de tetrafenilfosfonio), compuestos éter cíclicos conocidos en la técnica como éteres de corona (por ejemplo, 18-corona-6 y 15-corona-5).

- 5 Alternativamente, la reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente añadiendo el trihidroyodoperfluoroalcano a sustancias básicas sólidas o líquidas.

Los tiempos de reacción adecuados para las reacciones de deshidroyodación son de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente seis horas o más dependiendo de la solubilidad de los reactivos. Típicamente, la reacción de deshidroyodación es rápida y requiere de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente tres horas para completarse.

- 10 El compuesto de fórmula I se puede recuperar de la mezcla de reacción de deshidroyodación por separación de fases después de la adición de agua, por destilación, o por una combinación de los mismos.

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden comprender un solo compuesto de Fórmula I, por ejemplo uno de los compuestos de la Tabla 1, o pueden comprender una combinación de compuestos de Fórmula I.

- 15 Muchos de los compuestos de Fórmula I existen como isómeros o estereoisómeros configuracionales diferentes. Cuando no se designa el isómero específico, se pretende que la descripción de la presente invención incluya todos los isómeros configuracionales individuales, estereoisómeros individuales o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$  pretende representar el *E*-isómero, *Z*-isómero, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier proporción. Otro ejemplo es  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ , por el cual está representado el *E*-isómero, *Z*-isómero, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier proporción.

- 20 La cantidad de los HFC contenidos en las presentes composiciones (de Fórmula I o Tabla 1) puede variar ampliamente, dependiendo de la aplicación particular, y las composiciones que contienen más de cantidades traza y menos del 100% del compuesto están dentro del amplio alcance de la presente descripción. Preferiblemente, las composiciones tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 150, más preferiblemente no mayor que 100, e incluso más preferiblemente no mayor que 75. Tal como se usa en el presente documento, se mide el "GWP" en relación con el dióxido de carbono y en un horizonte temporal de 100 años, tal como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002", un informe del "Global Ozone Research and Monitoring Project" de la Asociación Meteorológica Mundial, que se incorpora en este documento como referencia.

- 25 Las presentes composiciones también tienen preferiblemente un potencial de agotamiento de ozono (ODP) no superior a 0,05, más preferiblemente no superior a 0,02 e incluso más preferiblemente de aproximadamente cero. Tal como se usa en el presente documento, "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the Global Ozone Research and Monitoring Project" de la Asociación Meteorológica Mundial, que se incorpora en este documento como referencia.

- 30 Las composiciones se pueden preparar por cualquier método conveniente para combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades del componente deseado y después combinar los componentes en un recipiente apropiado. Se puede usar agitación, si se desea.

La composición propulsora comprende, más preferiblemente, consiste esencialmente en, y, aún más preferiblemente, consiste en las composiciones descritas en la presente memoria. El ingrediente activo que se va a pulverizar junto con ingredientes inertes, disolventes y otros materiales también pueden estar presentes en la mezcla pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol.

- 40 Otra realización de la presente descripción proporciona un procedimiento para producir productos en aerosol que comprende la etapa de añadir una composición, como la descrita en este documento, a ingredientes activos en un recipiente de aerosol, donde dicha composición funciona como un propulsor.

- 45 Las composiciones son capaces de proporcionar un propulsor de gas licuado no inflamable y aerosoles que no contribuyen sustancialmente al calentamiento global. Las presentes composiciones se pueden usar para formular una variedad de aerosoles industriales u otras composiciones pulverizables tales como limpiadores de contacto, espolvoreadores, pulverizadores de lubricante, pulverizadores de liberación de molde y similares, y aerosoles de consumo tales como productos de cuidado personal (tales como, por ejemplo, aerosoles para el cabello, desodorantes y perfumes), productos para el hogar (tales como, por ejemplo, ceras, abrillantadores, aerosoles de aceite, ambientadores de habitaciones e insecticidas para el hogar), y productos de automoción (tales como, por ejemplo, limpiadores y pulidores), así como materiales medicinales y medicamentos anti-asma y anti-halitosis. Ejemplos de ello incluyen inhaladores de dosis medidas (MDI) para el tratamiento del asma y otras enfermedades pulmonares obstructivas crónicas y para la administración de medicamentos a membranas mucosas accesibles o por vía intranasal.

- 50 Todos estos productos utilizan la presión de un gas propulsor o una mezcla de gases propulsores (es decir, un sistema de gas propulsor) para expulsar los ingredientes activos del recipiente. Para este propósito, la mayoría de

los aerosoles emplean gases licuados que se vaporizan y proporcionan la presión para propulsar los ingredientes activos cuando la válvula en el recipiente de aerosol es presionada para abrirla.

El aerosol medicinal y/o las composiciones propulsoras y/o pulverizables en muchas aplicaciones incluyen, además del compuesto descrito en la presente memoria, un medicamento tal como un agonista beta, un corticosteroide u otro medicamento y, opcionalmente, otros ingredientes, tales como tensioactivos, disolventes, otros propulsores, aromatizantes y otros excipientes. Las composiciones descritas en este documento, a diferencia de muchas composiciones utilizadas anteriormente en estas aplicaciones, tienen buenas propiedades medioambientales y no se consideran contribuyentes potenciales al calentamiento global. Las presentes composiciones proporcionan, por lo tanto, en ciertas realizaciones preferidas, propulsores de gas licuado sustancialmente no inflamables que tienen GWP's muy bajos.

### Ejemplos

La presente descripción se define adicionalmente en los siguientes Ejemplos.

#### Ejemplo 1

Laca para el cabello con 55% de VOC

Se formuló una laca para el cabello con 55% de COV (compuesto orgánico volátil) como sigue:

|                                                                                                          | % En peso |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Copolímero de octilacrilamida/acrilatos/butilaminoetilmetilacrilato (Amfómero de almidón nacional LV-71) | 5,0       |
| AMP (2-amino-2-metil-1-propanol)                                                                         | 1,0       |
| Agua                                                                                                     | 3,5       |
| Etanol                                                                                                   | 55,0      |
| Propulsor                                                                                                | 35,0      |

Presión de vapor a 70°F 40 Psig (275 KPa)

La formulación era una fase que indicaba una miscibilidad completa y mostraba buenos patrones de pulverización y administración.

#### Ejemplo 2

Ambientador

Un ambientador de aire se formuló como sigue:

|                                                     | % En peso         |
|-----------------------------------------------------|-------------------|
| Fragancia (Dragoco 0/716873 aroma de flores mixtas) | 1,0               |
| Agua                                                | 4,0               |
| Etanol                                              | 30,0              |
| Propulsor                                           | 65,0              |
| Presión de vapor a 70°F                             | 48 Psig (330 KPa) |

La formulación era una fase que indicaba una miscibilidad completa y mostraba buenos patrones de pulverización y administración.

Ejemplo 3

Fragancia

Se formuló una fragancia como sigue:

|                                                   | % En peso |
|---------------------------------------------------|-----------|
| Perfume (Dragoco 0/716873 aroma de flores mixtas) | 3,0       |
| Agua                                              | 15,0      |
| Etanol                                            | 70,0      |
| Propulsor                                         | 12,0      |

Presión de vapor a 70°F 17 Psig (117 KPa)

- 5 La formulación era una fase que indicaba una miscibilidad completa y mostraba buenos patrones de pulverización y administración.

Ejemplo 4

Aerosol antitranspirante

Un antitranspirante en aerosol se formuló como sigue:

|                                                                    | % En peso |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| Clorhidrato de aluminio (Reheis activado ACH modificado R277-265A) | 10,0      |
| Miristato de isopropilo                                            | 6,0       |
| Fluido de silicona DC-344                                          | 6,0       |
| Hectorita Quaternium-18 (Rheox Bentone 38)                         | 0,5       |
| Etanol                                                             | 2,0       |
| Propulsor                                                          | 75,0      |
| Propulsor                                                          | 12,0      |

Presión de vapor a 70°F 48 psig (330 KPa)

- 10 La formulación proporcionó una buena capacidad de suspensión para el activo antitranspirante, mostró buenos patrones de pulverización y suministro y no tapó la válvula.

También pueden desarrollarse formulaciones similares para desinfectantes domésticos, nebulizadores de insectos y pinturas en aerosol que utilizan las composiciones de la presente descripción.

## REIVINDICACIONES

1. Un propulsor que comprende al menos un hidrofluorocarburo que tiene la fórmula E- o Z- $R^1CH=CHR^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  son, independientemente, grupo perfluoroalquilo de  $C_1$  a  $C_6$ .
- 5 2. El propulsor de la reivindicación 1, en el que  $R^1$  y  $R^2$  son, independientemente,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)_2$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)CF_2CF_3$ ,  $CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C(CF_3)_3$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2C_2F_5$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)CF_2CF_2C_2F_5$ , o  $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ .
- 10 3. El propulsor de la reivindicación 1, en el que el hidrofluorocarburo es  $CF_3CH=CHCF_3$ ,  $CF_3CH=CHC_2F_5$ ,  $CF_3CH=CHCF_2C_2F_5$ ,  $CF_3CH=CHCF(CF_3)_2$ ,  $C_2F_5CH=CHC_2F_5$ ,  $CF_3CH=CH(CF_2)_3CF_3$ ,  $CF_3CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ ,  $CF_3CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ ,  $CF_3CH=CHC(CF_3)_3$ ,  $C_2F_5CH=CHCF_2C_2F_5$ ,  $C_2F_5CH=CHCF(CF_3)_2$ ,  $CF_3CH=CH(CF_2)_4CF_3$ ,  $CF_3CH=CHCF_2CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $CF_3CH=CHC(CF_3)_2C_2F_5$ ,  $C_2F_5CH=CH(CF_2)_3CF_3$ ,  $C_2F_5CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C_2F_6CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ ,  $C_2F_5CH=CHC(CF_3)_3$ ,  $C_2F_5CF_2CH=CHCF_2C_2F_5$ ,  $(CF_3)_2CFCH=CHCF(CF_3)_2$ ,  $C_2F_5CH=CHCF(CF_3)_2$ ,  $CF_3CH=CH(CF_2)_5CF_3$ ,  $CF_3CH=CHCF(CF_3)$ ,  $(CF_2)_2C_2F_5$ ,  $CF_3CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ ,  $C_2F_5CH=CH(CF_2)_4CF_3$ ,  $C_2F_5CH=CHCF_2CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C_2F_5CH=CHC(CF_3)C_2F_5$ ,  $C_2F_5CF_2CH=CH(CF_2)_3CF_3$ ,  $C_2F_6CF_2CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C_2F_6CF_2CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ ,  $C_2F_5CF_2CH=CHC(CF_3)_3$ ,  $(CF_3)_2CFCH=CH(CF_2)_3CF_3$ ,  $(CF_3)_2CFCH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ ,  $(CF_3)_2CFCH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ ,  $(CF_3)_2CFCH=CHC(CF_3)_3$ ,  $C_2F_5CH=CH(CF_2)_5CF_3$ ,  $C_2F_6CH=CHCF(CF_3)$ ,  $(CF_2)_2C_2F_3$ ,  $C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ ,  $C_2F_5CF_2CH=CH(CF_2)_4CF_3$ ,  $C_2F_5CF_2CH=CHCF_2CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C_2F_5CF_2CH=CHC(CF_3)_2C_2F_5$ ,  $(CF_3)_2CFCH=CH(CF_2)_4CF_3$ ,  $(CF_3)_2CFCH=CHCF_2CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $(CF_3)_2CFCH=CHC(CF_3)_2C_2F_5$ ,  $CF_3(CF_2)_3CH=CH(CF_2)_3CF_3$ ,  $CF_3(CF_2)_3CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ ,  $(CF_3)_2CFCF_2CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ ,  $(CF_3)_2CFCF_2CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ ,  $(CF_3)_2CFCF_2CH=CHC(CF_3)_3$ ,  $C_2F_5CF(CF_3)CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ ,  $C_2F_5CF(CF_3)CH=CHC(CF_3)_3$ , o  $(CF_3)_3CCH=CHC(CF_3)_3$ .
4. El propulsor de la reivindicación 1, en el que el propulsor consiste esencialmente en el hidrofluorocarburo.
5. El propulsor de la reivindicación 4, en el que el propulsor consiste en el hidrofluorocarburo.
- 25 6. Una composición pulverizable que comprende el propulsor de la reivindicación 1.
7. La composición pulverizable de la reivindicación 6, en la que la composición pulverizable es un aerosol.
8. La composición pulverizable de la reivindicación 7, en la que el aerosol tiene una presión de vapor en el intervalo de 138 a 621 kPa a 21°C.
- 30 9. La composición pulverizable de la reivindicación 6, en la que la composición pulverizable es un producto de limpieza, espolvoreo, cuidado personal, producto doméstico, producto automotriz o medicamento.
10. La composición pulverizable de la reivindicación 9, en la que el producto de cuidado personal es un desodorante, perfume o laca para el cabello.
11. La composición pulverizable de la reivindicación 9, en la que el producto de uso doméstico es una cera, un abrillantador, un pulverizador de aceite, un ambientador de habitación o un insecticida doméstico.
- 35 12. La composición pulverizable de la reivindicación 9, en la que el medicamento es un inhalador de dosis medida.
13. La composición pulverizable de la reivindicación 9, en la que el medicamento comprende además un agonista beta o un corticosteroide.
14. La composición pulverizable de la reivindicación 9, en la que el producto para automóvil es un limpiador o abrillantador.
- 40 15. Un sistema dispensador de aerosol que comprende el propulsor de la reivindicación 1.
16. Un recipiente sellado que comprende el sistema dispensador de aerosol de la reivindicación 15.
17. El recipiente sellado de la reivindicación 16, que comprende además una válvula dispensadora de aerosol.
18. Un procedimiento para producir productos en aerosol que comprende la etapa de añadir una composición de la reivindicación 1 a ingredientes activos en un recipiente de aerosol, donde dicha composición funciona como un propulsor.
- 45 19. Un procedimiento para producir productos en aerosol que comprende la etapa de añadir una composición de la reivindicación 3 a ingredientes activos en un recipiente de aerosol, donde dicha composición funciona como un propulsor.