

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 372**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2008 PCT/US2008/085333**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2009 WO09076120**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2008 E 08858945 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2220015**

54 Título: **Composiciones de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno similares a un azeótropo**

30 Prioridad:

**13.12.2007 US 955475**

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

**05.12.2017**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)  
LAW DEPARTMENT AB/2B 101 COLUMBIA ROAD  
MORRISTOWN, NJ 07962, US**

72 Inventor/es:

**HULSE, RYAN J.;  
PHAM, HANG T. y  
SINGH, RAJIV R.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 645 372 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 de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno similares a un azeótropo

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a composiciones de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc) similares a un azeótropo, y a uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ), y a sus usos.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los fluidos a base de fluorocarbonos han encontrado un uso muy extendido en 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 problemas medioambientales sospechados asociados con el uso de algunos de estos fluidos, incluyendo los potenciales de calentamiento global relativamente elevados asociados con ellos, es deseable usar fluidos que tengan un potencial bajo o incluso nulo de agotamiento del ozono. De este modo, es deseable el uso de fluidos que no contienen clorofluorocarbonos ("CFCs") o hidroclofluorocarbonos ("HCFCs"). Los compuestos que tienen un bajo potencial de agotamiento del ozono incluyen hidrofurocarbonos ("HFCs"), especialmente hidrofuroolefinas ("HFOs"). También son deseables compuestos que tengan un bajo potencial de calentamiento global. A este respecto, también es deseable el uso de alquenos debido a su tiempo de vida atmosférico corto, lo que da como resultado un potencial de calentamiento global relativamente bajo. Adicionalmente, es deseable el uso de fluidos de un solo componente o mezclas azeotrópicas, que no se fraccionen ni al hervir ni al evaporarse. Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas que no se fraccionan, medioambientalmente seguras, es complicada debido al hecho de que no es fácilmente predecible la formación de azeótropos.

- 20 La industria busca continuamente nuevas mezclas a base de fluorocarbonos que ofrezcan alternativas, y sean consideradas sustitutos medioambientalmente más seguros para CFCs y HCFCs. Son de particular interés las mezclas que contienen hidrofurocarbonos, fluorolefinas y otros compuestos fluorados, que tienen un bajo potencial de agotamiento del ozono y un bajo potencial de calentamiento global. Tales mezclas son el objeto de esta invención.

- 25 La patente U.S. 6.858.571 describe composiciones similares a un azeótropo que comprenden pentafluoropropeno (HFO-1225) y un fluido seleccionado del grupo que consiste en 3,3,3-trifluoropropeno ("HFO-1243zf"), 1,1-difluoroetano ("HFC-152a"), trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno ("HFO-1234ze"), y combinaciones de dos o más de los mismos. Sin embargo, la patente U.S. 6.858.571 no muestra una composición similar a un azeótropo que comprenda HFO-1225yc con HFO-1234yf o HFO-1225yeZ. La invención se refiere a composiciones que ayudan a satisfacer la necesidad continuada de alternativas a CFCs y HCFCs. Las composiciones de la invención exhiben potenciales de calentamiento global ("GWP") relativamente bajos. En consecuencia, los solicitantes han reconocido que tales composiciones se pueden usar con gran ventaja en un número de aplicaciones, que incluyen como sustitutos para CFCs, HCFCs, y HFCs en aplicaciones de refrigerantes, aerosoles, agentes de soplado, y otras aplicaciones.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

- 40 En consecuencia, la presente invención proporciona composiciones similares a un azeótropo que comprenden 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc) y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ). Una realización de la invención proporciona una composición similar a un azeótropo que comprende 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoropropeno. Otra realización de la invención proporciona una composición similar a un azeótropo que comprende 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno. Las composiciones similares a un azeótropo de la presente invención exhiben propiedades que las hacen ventajosas para uso como, o en, un refrigerante.

- 45 La invención proporciona además un método para modificar un aparato de refrigeración, aparato de refrigeración el cual comprende un refrigerante, refrigerante el cual comprende una combinación de un clorofluorocarbono o un hidroclofluorocarbono y un aceite mineral, que comprende eliminar al menos una porción del clorofluorocarbono o hidroclofluorocarbono del refrigerante y dejar un residuo que comprende el aceite mineral, y añadir a dicho residuo una composición similar a un azeótropo que comprende 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.

- 50 Como se usa aquí, la expresión "similar a un azeótropo" pretende incluir, en su sentido más amplio, tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. A partir de los principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por la presión, la temperatura, la composición del líquido, y la composición del vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el que la composición del líquido y la composición del vapor son iguales a la presión y

temperatura señaladas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica hierven a una temperatura constante y no se pueden separar durante un cambio de fase. Las composiciones similares a un azeótropo de la invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas similares 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 la adición de un componente forma un nuevo sistema similar a un azeótropo para que esté fuera de esta invención es destilar una muestra de la composición con el componente en las condiciones que serían de esperar para separar una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla que contiene el componente adicional no es similar a un azeótropo, el componente adicional fraccionará a partir de los componentes similares a un azeótropo. Si la mezcla es similar 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. A partir de esto se sigue que otra característica de las composiciones similares a un azeótropo es que existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son similares a un azeótropo o que hierven a temperatura constante. Todas estas composiciones están destinadas a estar cubiertas por las expresiones "similar a un azeótropo" y "que hierve a temperatura constante". Como ejemplo, es bien sabido que a presiones diferentes, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, como lo hace el punto de ebullición de la composición. Así, un azeótropo de A y B representa un tipo único de relación, pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o de la presión. Se concluye que, para composiciones similares a un azeótropo, existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son similares a un azeótropo. Todas estas composiciones están destinadas a estar cubiertas por la expresión similar a un azeótropo como se usa aquí. Está bien reconocido en la técnica que no es posible predecir la formación de azeótropos (véanse, por ejemplo, la patente U.S. nº 5.648.017 (columna 3, líneas 64-65) y la patente U.S. nº 5.182.040 (columna 3, líneas 62-63), las cuales se incorporan aquí como referencia. Se ha descubierto inesperadamente que 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc) y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ) forman composiciones similares a un azeótropo.

Según ciertas realizaciones preferidas, las composiciones similares a un azeótropo de la presente invención comprenden, y preferiblemente consisten esencialmente en, cantidades eficaces de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc) y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ). La expresión "cantidades eficaces", como se usa aquí, se refiere a la cantidad de cada componente que, al combinarlo con el otro componente, da como resultado la formación de una composición similar a un azeótropo de la presente invención.

Las composiciones similares a un azeótropo de la presente invención se pueden producir combinando cantidades eficaces de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc) y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ). 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 similar a un azeótropo. Por ejemplo, el 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc) y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ), se pueden mezclar, amasar, o poner de otro modo en contacto manualmente y/o mediante una máquina, como parte de una reacción y/o procedimiento discontinuo 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 similares a un azeótropo según la presente invención sin experimentación excesiva.

El 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc) y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ) están presentes en cantidades eficaces para producir una composición similar a un azeótropo. En una realización, el 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc) está presente en la composición similar a un azeótropo en una cantidad desde mayor que cero hasta alrededor de 25 por ciento en peso, preferiblemente desde mayor que cero hasta alrededor de 20 por ciento en peso, y más preferiblemente desde alrededor de 2 hasta alrededor de 15 por ciento en peso. En una realización, el 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ) está presente en la composición similar a un azeótropo en una cantidad desde alrededor de 75 hasta menos de 100 por ciento en peso, preferiblemente desde alrededor de 80 hasta menos de 100 por ciento en peso, y más preferiblemente desde alrededor de 85 hasta alrededor de 98 por ciento en peso.

La composición similar a un azeótropo de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoropropeno tiene un punto de ebullición a alrededor de 100 kPa (14,5 psia) desde alrededor de -29°C hasta alrededor de -27,5°C, preferiblemente desde alrededor de -29°C hasta alrededor de -28°C.

La composición similar a un azeótropo de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno tiene un punto de ebullición a alrededor de 100 kPa (14,5 psia) desde alrededor de -19,2°C hasta alrededor de -18,9°C, preferiblemente desde alrededor de -19,2°C hasta alrededor de -19°C.

Las presentes composiciones similares a un azeótropo tienen utilidad en un amplio intervalo de aplicaciones. Por

ejemplo, como una composición refrigerante.

Según otras ciertas realizaciones, la presente invención proporciona sistemas de refrigeración que comprenden un refrigerante de la presente invención, y métodos para producir calentamiento o enfriamiento al condensar y/o evaporar una composición de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos para enfriar un artículo según la presente invención comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición similar a un azeótropo de la presente invención, y después evaporar dicha composición refrigerante en la vecindad del artículo a enfriar. Ciertos métodos preferidos para calentar un artículo comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición similar a un azeótropo de la presente invención en la vecindad del artículo a calentar, y después evaporar dicha composición refrigerante. A la luz de la descripción aquí, los expertos en la técnica serán capaces fácilmente de calentar y enfriar artículos según la presente invención sin experimentación excesiva.

## EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

### EJEMPLO 1

Se usa un ebulómetro que consiste en un tubo encamisado a vacío con un condensador en la parte superior, que está equipado además con un termómetro Quartz. Se cargan alrededor de 9,54 g de HFO-1234yf en el ebulómetro, y después se añade HFO-1225yc en incrementos medidos pequeños. Se observa depresión de temperatura cuando se añade HFO-1225yc a HFO-1234yf, que indica que se forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo binario. Desde mayor que alrededor de 0 hasta alrededor de 21 por ciento en peso de HFO-1225yc, el punto de ebullición de la composición permanece por debajo o alrededor del punto de ebullición de HFO-1234yf. La temperatura de ebullición de HFO-1225yc es alrededor de 2°C a 14,71 psia. Se estudiaron las mezclas binarias mostradas en la Tabla 1, y el punto de ebullición de las composiciones no superó el punto de ebullición de HFO-1234yf. Las composiciones exhiben propiedades azeotrópicas y/o similares a las azeotrópicas a lo largo de este intervalo.

TABLA 1

Composiciones de HFO-1234yf/HFO-1225yc a 101 kPa (14,7 psia)

T (°C)	% en peso de HFO-1234yf	% en peso de HFO-1225yc
-27,860	100,00	0,00
-28,435	99,58	0,42
-28,691	98,55	1,45
-28,873	97,15	2,85
-28,871	94,55	5,45
-28,763	92,62	7,38
-28,649	91,38	8,62
-28,482	89,33	10,67
-28,349	87,44	12,56
-28,090	81,75	18,25
-27,742	78,91	21,09
-27,529	76,75	23,25
-27,182	73,44	26,56
-26,966	68,49	31,51
-26,820	61,95	38,05
-26,572	59,74	40,26

### EJEMPLO 2 COMPARATIVO

Su usa un ebulómetro que consiste en un tubo encamisado a vacío con un condensador en la parte superior, que está equipado además con un termómetro Quartz. Se cargan alrededor de 17,92 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) en el ebulómetro, y después se añade HFO-1225yc en incrementos medidos pequeños. Se observa depresión de la temperatura cuando se añade HFO-1225yc a Trans-1234ze, que indica que se forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo binario. Desde mayor que alrededor de 0 hasta alrededor de 7 por ciento en peso de HFO-1225yc, el punto de ebullición de la composición permanece por debajo o alrededor del punto de ebullición de Trans-1234ze. Se estudiaron las mezclas binarias mostradas en la Tabla 2, y el punto de ebullición de las composiciones no superó el punto de ebullición de Trans-1234ze. Las composiciones exhiben propiedades azeotrópicas y/o similares a las azeotrópicas a lo largo de este intervalo.

TABLA 2

Composiciones de Trans-1234ze/1225yc a 100 kPa (14,5 psia)

T(°C)	% en peso de Trans-HFO-1234ze	% en peso de HFO-1225yc
-18,353	100,00	0,00
-18,420	99,01	0,99
-18,461	96,66	3,34
-18,458	95,43	4,57
-18,315	92,81	7,19

**EJEMPLO 3**

5 Su usa un ebulómetro que consiste en un tubo encamisado a vacío con un condensador en la parte superior, que está equipado además con un termómetro Quartz. Se cargan alrededor de 19,57 g de HFO-1225yeZ en el ebulómetro, y después se añade HFO-1225yc en incrementos medidos pequeños. Se observa depresión de la temperatura cuando se añade HFO-1225yc a HFO-1225yeZ, indicando que se forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo binario. Desde mayor que alrededor de 0 hasta alrededor de 5 por ciento en peso de HFO-1225yc, el punto de ebullición de la composición permanece por debajo o alrededor del punto de ebullición de HFO-1225yeZ. Se estudiaron las mezclas binarias mostradas en la Tabla 3, y el punto de ebullición de las composiciones no superó el punto de ebullición de HFO-1225yeZ. Las composiciones exhiben propiedades azeotrópicas y/o similares a las azeotrópicas a lo largo de este intervalo.

TABLA 3

Composiciones de HFO-1225yeZ/ HFO-1225yc a 100 kPa (14,5 psia)

T(°C)	% en peso de HFO-225yeZ	% en peso de HFO-1225yc
-18,854	100,00	0,00
-18,909	98,89	1,11
-18,989	97,56	2,44
-19,154	96,07	3,93
-19,124	95,37	4,63

**EJEMPLO 4 (COMPARATIVO)**

20 Su usa un ebulómetro que consiste en un tubo encamisado a vacío con un condensador en la parte superior, que está equipado además con un termómetro Quartz. Se cargan alrededor de 15,11 g de 3,3,3-trifluoropropeno en el ebulómetro, y después se añade HFO-1225yc en incrementos medidos pequeños. Se observa depresión de la temperatura cuando se añade HFO-1225yc a 3,3,3-trifluoropropeno, que indica que se forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo binario. Desde mayor que alrededor de 0 hasta alrededor de 10 por ciento en peso de HFO-1225yc, el punto de ebullición de la composición permanece por debajo o alrededor del punto de ebullición de 3,3,3-trifluoropropeno. Se estudiaron las mezclas binarias mostradas en la Tabla 4, y el punto de ebullición de las composiciones no superó el punto de ebullición de 3,3,3-trifluoropropeno. Las composiciones exhiben propiedades azeotrópicas y/o similares a las azeotrópicas a lo largo de este intervalo.

TABLA 4

Composiciones de 3,3,3-trifluoropropeno/HFO-1225yc a 100 kPa (14,5 psia)

T (°C)	% en peso de 3,3,3-	% en peso de HFO-1225yc
-24,601	100,00	0,00
-24,607	99,87	0,13
-24,877	95,51	4,49
-24,864	93,50	6,50
-24,646	89,20	10,80

30

## REIVINDICACIONES

1. Una composición similar a un azeótropo que comprende 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.
- 5 2. La composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1, que comprende 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoropropeno.
3. La composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1, que comprende 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.
- 10 4. La composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1, que comprende desde mayor que cero hasta alrededor de 25 por ciento en peso de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno, y de alrededor de 75 a menos de 100 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.
5. La composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1, que comprende desde mayor que cero hasta alrededor de 20 por ciento en peso de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno, y de alrededor de 80 a menos de 100 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.
- 15 6. La composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1, que comprende de alrededor de 2 a alrededor de 15 por ciento en peso de 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno, y de alrededor de 85 a menos de 98 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.
7. Una composición similar a un azeótropo de cualquier reivindicación anterior, que consiste en 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.
- 20 8. La composición similar a un azeótropo de la reivindicación 2, que tiene un punto de ebullición de alrededor de -29°C a alrededor de -27,5°C a una presión de alrededor de 100 kPa (14,5 psia).
9. La composición similar a un azeótropo de la reivindicación 3, que tiene un punto de ebullición de alrededor de -19,2°C a alrededor de -18,9°C a una presión de alrededor de 100 kPa (14,5 psia).
10. Una composición refrigerante que comprende la composición similar a un azeótropo de cualquier reivindicación anterior.
- 25 11. Un método para enfriar un artículo, que comprende condensar una composición refrigerante de la reivindicación 10, y después evaporar dicha composición refrigerante en la vecindad del artículo a enfriar.
12. Un método para calentar un artículo, que comprende condensar una composición refrigerante de la reivindicación 10 en la vecindad del artículo a calentar, y después evaporar dicha composición refrigerante.
- 30 13. Un método para recargar un sistema refrigerante que contiene un refrigerante a sustituir y un lubricante, que comprende las etapas de: (a) eliminar al menos una porción del refrigerante a sustituir del sistema de refrigeración mientras se retiene una porción sustancial del lubricante en dicho sistema; y (b) introducir en el sistema una composición refrigerante de la reivindicación 10.
- 35 14. Un método para modificar un aparato de refrigeración, aparato de refrigeración el cual comprende un refrigerante, refrigerante el cual comprende una combinación de un clorofluorocarbono o un hidroc fluorocarbono y un aceite mineral, que comprende eliminar al menos una porción del clorofluorocarbono o hidroc fluorocarbono del refrigerante y dejar un residuo que comprende el aceite mineral, y añadir a dicho residuo una composición similar a un azeótropo que comprende 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno y uno cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.