



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 645 635

⑤1 Int. Cl.: C11D 7/30

(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 27.10.2003 E 10011127 (7)
Fecha y número de publicación de la concesión europea: 26.07.2017 EP 2258819

(54) Título: Uso como una composición de limpieza de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluroropropeno (HFO-1234ze)

(30) Prioridad:

25.10.2002 US 421263 P 25.10.2002 US 421435 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **07.12.2017**

(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

DESCRIPCIÓN

Uso como una composición de limpieza de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluroropropeno (HFO-1234ze)

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 Esta invención se refiere a composiciones que tienen utilidad en aplicaciones de limpieza y a métodos de limpieza que utilizan este tipo de composiciones.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los fluidos a base de fluorocarbonos han encontrado uso muy extendido en muchas aplicaciones comerciales e industriales. Por ejemplo, fluidos a base de fluorocarbonos se usan frecuentemente como fluido de trabajo en sistemas tales como acondicionamiento de aire, bombas de calor y aplicaciones de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor es uno de los métodos típicos usados más habitualmente para lograr el enfriamiento o calentamiento en un sistema de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor implica usualmente el cambio de fase del fluido refrigerante de la fase líquida a la fase vapor por absorción de calor a una presión relativamente bajas, y después de la fase vapor a la fase líquida por extracción de calor a una presión y temperatura relativamente bajas, comprimiendo el vapor a una presión relativamente elevada, condensando el vapor a la fase líquida por extracción de calor a esta presión y temperatura relativamente elevadas, y reduciendo finalmente la presión para iniciar de nuevo el ciclo.

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

Determinados fluorocarbonos han sido un componente preferido en muchos fluidos de intercambio de calor, tales como refrigerantes, durante muchos años en muchas aplicaciones. Por ejemplo, los fluoroalquenos, tales como derivados de clorofluorometano y clorofluoroetano, han ganado un uso muy extendido como refrigerantes en aplicaciones que incluyen el acondicionamiento del aire y aplicaciones de bomba de calor debido a su combinación única de propiedades químicas y físicas. Muchos de los refrigerantes usados comúnmente en sistemas de compresión de vapor son fluidos de un solo componente o mezclas azeotrópicas.

En años recientes ha aumentado la preocupación sobre el daño potencial a la atmósfera de la tierra y al clima, y determinados compuestos a base de cloro se han identificado como particularmente problemáticos a este respecto. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFCs), hidrofluorocarbonos (HCFs) y similares) como refrigerantes en sistemas de acondicionamiento de aire y de refrigeración se ha visto desfavorecido debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociadas con muchos de los compuestos de este tipo. Así, ha existido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos que ofrezcan alternativas para aplicaciones de refrigeración y de bomba de calor. Por ejemplo, se ha vuelto deseable retroajustar sistemas de refrigeración que contienen cloro sustituyendo refrigerantes que contienen cloro por compuestos refrigerantes que no contienen cloro, que no agotarán la capa de ozono, tales como hidrofluorocarbonos (HCFs).

Sin embargo, en general se considera importante que cualquier refrigerante sustituto potencial deba también poseer aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente usados, tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, toxicidad baja o nula, falta de inflamabilidad, y compatibilidad con el lubricante, entre otras.

Se ha llegado a apreciar que la compatibilidad con el lubricante es de particular importancia en muchas de las aplicaciones. Más particularmente, es muy deseable que los fluidos de refrigeración sean compatibles con el lubricante utilizado en la unidad compresora, usada en la mayoría de los sistemas de refrigeración. Desgraciadamente, muchos fluidos de refrigeración que no contienen cloro, incluyendo los HCFs, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes usados tradicionalmente con CFCs y HFCs, incluyendo, por ejemplo, aceites minerales, alquilbencenos o poli(alfa-olefinas). Con el fin de que una combinación de fluido de refrigeración-lubricante actúe a un nivel deseable de eficacia en un sistema de refrigeración por compresión, de acondicionamiento de aire y/o de bomba de calor, el lubricante debería ser suficientemente soluble en el líquido de refrigeración a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas de trabajo. Una solubilidad de este tipo disminuye la viscosidad del lubricante y le permite fluir más fácilmente a través del sistema. En ausencia de una solubilidad de este tipo, los lubricantes tienden a depositarse en los serpentines del evaporador del sistema de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor, así como de otras partes del sistema, y de este modo reducen la eficacia del sistema.

Con respecto a la eficacia en el uso, es importante señalar que una pérdida en el comportamiento termodinámico refrigerante o en la eficacia de energía puede tener impactos medioambientales secundarios a través del mayor uso de combustible fósil que surge de una mayor demanda de la energía eléctrica.

Además, se considera generalmente deseable que los sustitutos de refrigerante de CFC sean eficaces sin cambios de ingeniería importantes para la tecnología de compresión de vapor convencional actualmente usada con refrigerantes de CFC.

La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Esto es, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente en aplicaciones de transferencia de calor, usar composiciones que no sean inflamables. Así, frecuentemente es beneficioso usar en composiciones de este tipo compuestos que no sean inflamables. Tal como se usa en esta memoria, la expresión "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determina 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 pudieran ser de otro modo deseables para ser usados en composiciones refrigerantes no son no inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno inflamables y, por lo tanto, no son viables para uso en muchas aplicaciones.

5

10

15

30

50

Los fluoroalquenos superiores, es decir, alquenos sustituidos con flúor que tienen al menos cinco átomos de carbono, han sido sugeridos para uso como refrigerantes. La patente de EE.UU. nº 4.788.352 - Smutny está dirigida a la producción de compuestos fluorados de C_5 a C_8 que tienen al menos cierto grado de insaturación. La patente de Smutny identifica olefinas superiores de este tipo como conocidas por tener utilidad como refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes y compuestos intermedios en diversas reacciones químicas (véase la columna 1, líneas 11-22).

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 pueden tener también ciertas desventajas. Por ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar sustratos, particularmente plásticos de uso general tales como resinas acrílicas y resinas ABS. Además, los compuestos olefínicos superiores descritos en Smutny también pueden ser indeseables en determinadas aplicaciones, debido al nivel potencial de toxicidad de compuestos de este tipo que puede surgir como resultado de la actividad plaguicida señalada en Smutny. También, compuestos de este tipo pueden tener un punto de ebullición que es demasiado elevado para hacerlos útiles como un refrigerante en determinadas aplicaciones.

Los derivados de bromofluorometano y bromoclorofluorometano, particularmente bromotrifluorometano (Halon 1301) y bromoclorodifluorometano (Halon 1211), han ganado un uso muy extendido 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 usan frecuentemente en zonas en las que están presentes seres humanos, los sustitutos adecuados deben ser también seguros para los seres humanos a concentraciones necesarias para suprimir o extinguir el fuego.

Se ha llegado así a apreciar una necesidad de composiciones que eviten una o más de las desventajas arriba señaladas.

El documento US 5.814.595 se refiere a composiciones de tipo azeótropo que comprenden un éter hidrofluorocarbonado que son útiles en sustratos de limpieza, recubrimientos de deposición y transferencia de energía térmica.

El documento JP 1990-310296 se refiere a un detergente para desengrasar que comprende un hidrocarburo insaturado que contiene flúor y cloro que tiene tres átomos como el componente eficaz.

El documento JP 1990-315371 se refiere a un limpiador de flujo que contiene clorofluorohidrocarburos insaturados de tres carbonos específicos.

El documento JP 1990-315370 se refiere a un limpiador para la limpieza en seco que contiene clorofluorohidrocarburos insaturados de tres carbonos específicos.

45 El documento JP 1991-090645 se refiere a composiciones no inflamables que comprenden hidrocarburos fluorados y clorofluorados específicos que son útiles como un medio de calentamiento, agente espumante, disolvente de limpieza, por ejemplo, para partes de IC.

El documento JP 1990-315350 se refiere a clorofluorohidrocarburos insaturados específicos que tienen un efecto eliminador del material protector, y no tienen efectos adversos en plásticos, que se utilizan en la producción de placas de circuitos impresas y semiconductores.

El documento US 6.300.378 se refiere a alquenos que contienen bromo que son útiles para reducir o eliminar la inflamabilidad de refrigerantes, agentes de soplado espumantes, agentes de limpieza (disolventes), propulsores de aerosoles y esterilizantes.

El documento JP 1992-172539 se refiere a un compuesto de fórmula $C3H_mF_n$, donde m es un número entero de 1 a 5, n es un número entero de 1 a 5 y la suma de m y n es igual a 6, y donde el compuesto comprende un doble enlace, siendo tales compuestos útiles en un refrigerador o bomba de calor.

SUMARIO

15

20

25

30

45

50

Se ha observado que la necesidad señalada anteriormente, y otras necesidades, se pueden satisfacer mediante el uso como una composición de limpieza de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) donde la composición tiene un potencial de calentamiento global (GWP en inglés) no mayor que 150, según se define en las reivindicaciones adjuntas.

La invención también se refiere a un método para limpiar un contaminante de un artículo que comprende poner en contacto el artículo con una composición que comprende HFO-1234ze, donde la composición tiene un GWP no mayor que 150, según se define en las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Se cree que, en general, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), y todos y cada uno de los estereoisómeros del mismo, son generalmente eficaces y muestran utilidad en el uso y método de limpieza reivindicados. Se ha descubierto que compuestos de este tipo tienen un nivel de toxicidad aguda muy bajo, según se mide mediante exposición por inhalación a ratones y ratas. Por otra parte, se ha encontrado que puede asociarse un grado de toxicidad relativamente elevado con determinados compuestos adaptables para uso con las presentes composiciones, a saber, los compuestos que tienen más de un F en el carbono insaturado terminal, o que no tienen al menos un H en el carbono insaturado terminal. Por ejemplo, se ha descubierto que 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO–1225zc) exhibe un grado de toxicidad inaceptablemente elevado, según se mide mediante exposición por inhalación a ratones y ratas.

Los compuestos que encuentran uso en la presente invención, a saber, HFO-1234ze, son materiales conocidos y están incluidos en las bases de datos de Chemical Abstracts. En la bibliografía de patentes se describen generalmente métodos para producir fluoroalquenos. Por ejemplo, se describe la producción de fluoropropenos tales como CF₃CH=CH₂ mediante fluoración en fase vapor catalítica de varios compuestos C₃ que contienen halógeno saturados e insaturados en las patentes de EE. UU. nº 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786. La patente de EE. UU. nº 5.532.419 divulga un proceso catalítico en fase vapor para la preparación de fluoroalqueno utilizando 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 fase vapor con un catalizador a base de cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una disolución alcohólica de KOH, NaOH, Ca(OH)₂ o Mg(OH)₂. Adicionalmente, métodos para producir compuestos útiles en la presente invención se describen en líneas generales en relación con la Solicitud de Patente de los Estados Unidos, titulada "Procedimiento para Producir Fluoropropenos", presentada junto con la presente, que lleva el número de expediente de agente (H0003789 (26267)).

Se piensa que las composiciones útiles en la presente invención poseen propiedades que son ventajosas por un cierto número de razones importantes. Por ejemplo, se piensa, basado al menos en parte en un modelo matemático, que las fluoro-olefinas útiles en la presente invención no tendrán ningún efecto negativo sustancial sobre la química de la atmósfera, siendo contribuyentes despreciables al agotamiento del ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Las composiciones útiles en la presente invención tienen, de este modo, la ventaja de no contribuir esencialmente al agotamiento del ozono. Las composiciones tampoco contribuyen sustancialmente al calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

Preferiblemente, las composiciones útiles en la presente invención 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 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 140 años, 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".

Las composiciones tienen también preferiblemente un potencial de agotamiento del ozono (ODP 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".

MÉTODOS

La presente invención proporciona métodos para eliminar residuos del artículo en el cual se utilizan las presentes composiciones como composiciones disolventes en tales métodos.

MÉTODOS DE LIMPIEZA

La presente invención proporciona métodos para eliminar contaminantes de un producto, parte, componente, sustrato o cualquier otro artículo o porción del mismo mediante la aplicación al artículo de una composición de la presente invención. A efectos de conveniencia, el término "artículo" se utiliza en la presente para referirse a la totalidad de tales productos, partes, componentes, sustratos y similares y se pretende además que se refiera a cualquier superficie o porción de los mismos. Además, el término "contaminante" se pretende que se refiera a cualquier material o sustancia no deseados presentes en el artículo, incluso si las sustancias se colocan en el artículo intencionadamente. Por ejemplo, en la producción de dispositivos semiconductores, es común depositar un material fotoprotector sobre un sustrato con el fin de formar una máscara para la operación de eliminación selectiva y con el fin de retirar posteriormente el material fotoprotector del sustrato. El término "contaminante" tal como se utiliza en la presente se pretende que cubra y englobe un material fotoprotector de este tipo.

Los métodos preferidos de la presente invención comprenden aplicar la presente composición al artículo, siendo los métodos de limpieza con disolventes y desengrasado con vapor especialmente preferidos para ciertas aplicaciones, especialmente aquellas partes intrincadas y suciedad difícil de eliminar. Los métodos preferidos de limpieza con disolventes y desengrasado con vapor consisten en exponer un artículo, preferiblemente a temperatura ambiente, a los vapores de un disolvente en ebullición. Los vapores que condensan sobre el objeto tienen la ventaja de proporcionar un disolvente destilado y relativamente limpio para lavar y eliminar la grasa u otra contaminación. Por lo tanto, tales procesos tienen la ventaja adicional de que la evaporación final de la presente composición disolvente del objeto deja tras de sí relativamente poco residuo en comparación con el caso en el que el objeto simplemente se lava en un disolvente líquido.

Para aplicaciones en las que el artículo incluye contaminantes que son difíciles de eliminar, se prefiere que los presentes métodos conlleven elevar la temperatura de la composición disolvente de la presente invención por encima de la ambiente o hasta cualquier otra temperatura que sea eficaz en tal aplicación para mejorar sustancialmente la acción de limpieza del disolvente. Por lo general, se prefieren también tales procesos para operaciones en líneas de montaje de volumen elevado donde la limpieza del artículo, especialmente partes metálicas y montajes, se debe realizar eficaz y rápidamente.

En las realizaciones preferidas, los métodos de limpieza de la presente invención comprenden sumergir el artículo que se va limpiar en un disolvente líquido a una temperatura elevada y, aún más preferiblemente, a aproximadamente el punto de ebullición del disolvente. En tales operaciones, esta etapa elimina preferiblemente una cantidad sustancial, y aún más preferiblemente una parte importante, del contaminante diana del artículo. A continuación, después de esta etapa preferiblemente se sumerge el artículo en disolvente, preferiblemente disolvente recién destilado, que está a una temperatura inferior a la temperatura del disolvente líquido en la etapa previa de inmersión, preferiblemente a aproximadamente la temperatura ambiente o del entorno. Los métodos preferidos también incluyen la etapa de puesta en contacto a continuación del artículo con vapor relativamente caliente de la presente composición disolvente, preferiblemente exponiendo el artículo a vapores del disolvente que emanan del disolvente caliente/en ebullición asociado con la primera etapa de inmersión mencionada. Esto resulta preferiblemente en la condensación del vapor del disolvente sobre el artículo. En ciertas realizaciones preferidas, se puede pulverizar el disolvente destilado sobre el artículo antes del lavado final.

Se contempla que numerosas variedades y tipos de equipo para el desengrasado con vapor se pueden adaptar para su uso en relación con los presentes métodos. Sherliker *et al.* divulgan un ejemplo de tal equipo y su operación en la patente de EE. UU. nº 3.085.918. El equipo divulgado por Sherliker *et al.* incluye un depósito de ebullición que contiene una composición disolvente, un depósito de limpieza que contiene disolvente destilado, un separador de agua y otro equipamiento auxiliar.

Los presentes métodos de limpieza también pueden comprender limpieza en frío en la que el artículo contaminado o bien se sumerge en la composición fluida de la presente invención en condiciones de temperatura ambiente o del entorno o bien se limpia en tales condiciones con paños u objetos similares empapados en disolventes.

EJEMPLOS

10

15

30

35

40

45

Los ejemplos que siguen se proporcionan con el fin de ilustrar la presente invención pero sin limitar el alcance de la misma.

EJEMPLO 1 DE REFERENCIA

Se ensayó la miscibilidad de HFO-1225ye y HFO-1234ze con diversos lubricantes de refrigeración. Los lubricantes ensayados son aceite mineral (C3), alquilbenceno (Zerol 150), aceite éster (Mobil EAL 22 cc y Solest 120), aceite de polialquilenglicol (PAG) (Goodwrench Refigeration Oil para sistemas 134a), y un aceite de poli(alfa-olefina) (CP-6005-100). Para cada combinación fluido refrigerante/aceite, se ensayan tres composiciones, a saber, 5, 20 y 50 por ciento en peso de lubricante, siendo el resto de cada una el compuesto que se ensaya.

Las composiciones lubricantes se introducen en tubos de vidrio de paredes gruesas. Se hace el vacío en los tubos, se añade el compuesto refrigerante, y después los tubos se cierran herméticamente. Los tubos se colocan después en una cámara ambiental con baño de aire, cuya temperatura varía desde aproximadamente -50°C hasta 70°C. A intervalos de 10°C aproximadamente, se realizan observaciones visuales de los contenidos de los tubos para

ES 2 645 635 T3

determinar la existencia de una o más fases líquidas. En el caso en el que se observe más de una fase líquida, se considera que la mezcla es inmiscible. En el caso en el que se observe solamente una fase líquida, se considera que la mezcla es miscible. En aquellos casos en los que se observaron dos fases líquidas, pero ocupando una de las fases líquidas solamente un volumen muy pequeño, se considera que la mezcla es parcialmente miscible.

- 5 Los lubricantes de polialquilenglicol y aceite éster se juzgaron miscibles en todas las proporciones ensayadas a lo largo de todo el intervalo de temperatura, excepto que para las mezclas de HFO-1225ye con polialquilenglicol, se encontró que la mezcla de fluido refrigerante era inmiscible en el intervalo de temperatura de -50°C a -30°C y parcialmente miscible desde -20°C hasta 50°C. A una concentración de 50 por ciento en peso del PAG en el fluido refrigerante y a 60°C, la mezcla refrigerante/PAG fue miscible. A 70°C, fue miscible desde 5 por ciento en peso de
- 10 lubricante en el fluido refrigerante hasta 50 por ciento en peso de lubricante en el fluido refrigerante.

REIVINDICACIONES

- 1. Uso como composición de limpieza, de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), donde la composición tiene un potencial de calentamiento global (GWP) no mayor que 150.
- 2. El uso según se reivindica la reivindicación 1, donde la composición tiene un GWP no mayor que 75.
- 5 3. El uso según se reivindica en las reivindicaciones 1 y 2, donde la composición tiene un potencial de agotamiento del ozono (ODP) no mayor que 0,05.
 - 4. El uso según se reivindica en la reivindicación 3. donde la composición tiene un ODP de aproximadamente cero.
 - 5. Un método para limpiar un contaminante de un artículo que comprende poner en contacto el artículo con una composición según se define en cualquier reivindicación precedente.
- 10 6. El método según se reivindica en la reivindicación 5, que comprende aplicar la composición al artículo mediante desengrasado con vapor.
 - 7. El método según se reivindica en la reivindicación 5, que comprende una etapa de (i) sumergir del artículo en la composición, donde la composición está en forma líquida a una temperatura elevada.
- 8. El método según se reivindica en la reivindicación 7, donde la temperatura elevada es una temperatura de aproximadamente el punto de ebullición de la composición
 - 9. El método según se reivindica en las reivindicaciones 7 y 8, que comprende después de la etapa (i) una etapa de (ii) sumergir el artículo en la composición a una temperatura inferior a la temperatura de la composición líquida en la etapa (i).
- 10. El método según se reivindica en la reivindicación 9, donde la temperatura de la composición a una temperatura 20 inferior a la temperatura de la composición líquida en la etapa (i) es la temperatura ambiente.
 - 11. El método según se reivindica en las reivindicaciones 9 y 10, que comprende después de la etapa (ii) una etapa de (iii) exponer el artículo a vapores de la composición en forma líquida a una temperatura elevada de la etapa (i).
 - 12. El método según se reivindica en la reivindicación 5, que comprende sumergir el artículo en la composición en las condiciones de temperatura ambiente.
- 25 13. El método según se reivindica en la reivindicación 5, que comprende limpiar el artículo con la composición en condiciones de temperatura ambiente.