

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 778**

51 Int. Cl.:

C08K 3/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2008 PCT/US2008/065888**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008 WO08154280**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2008 E 08756729 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2155812**

54 Título: **Composiciones de fluoruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

08.06.2007 US 943026 P
08.06.2007 US 942887 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2018

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

LULY, MATTHEW, H. y
POINTNER, BERNARD, E.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 690 778 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 fluoruro de hidrógeno

5 Antecedentes

Campo de la invención:

10 La presente invención se refiere a composiciones de fluoruro de hidrógeno. Más particularmente, la presente invención proporciona composiciones de fluoruro de hidrógeno y un polímero que son menos peligrosos y, por lo tanto, almacenados, transportados y manipulados más fácilmente en comparación con el fluoruro de hidrógeno puro.

Descripción de la técnica relacionada

15 El fluoruro de hidrógeno es un compuesto bien conocido que se usa en la industria en una variedad de procesos que incluyen reacciones de alquilación como catalizador, en reacciones de fluoración como agente de fluoración, en la fabricación de fluoruros, en la separación de isótopos de uranio, y en la producción de plásticos que contienen flúor. Es bien sabido que el fluoruro de hidrógeno es una sustancia volátil y extremadamente peligrosa cuya alta presión de vapor lo hace fácilmente aerosolizable.

20 En un intento por disminuir los peligros del fluoruro de hidrógeno, se ha combinado con una variedad de sustancias. El documento US 1.470.772 describe una pasta de grabado de vidrio de mucilago, ácido sulfúrico y fluoruro de amonio en la que el fluoruro de hidrógeno se forma in situ. El documento US 3.635.836 describe dispersiones de fluoruro de hidrógeno, material proteínico particulado y una pequeña cantidad de polímeros vinílicos sustituidos con carboxilo útiles como agentes de decapado, limpiadores de tuberías y eliminadores de pintura. El documento US 25 4.383.868 describe un método para tratar derrames de fluoruro de hidrógeno anhidro mediante la aplicación de una mezcla de partículas de poliácridamida y un polialquil(alc)acrilato en la superficie del derrame. Sin embargo, ninguna de estas composiciones proporciona una mezcla íntima del fluoruro de hidrógeno y una sustancia que reduce los peligros del fluoruro de hidrógeno y, que al mismo tiempo, permita la rápida recuperación del fluoruro de hidrógeno 30 de la composición.

Para superar estos problemas, se ha sugerido proporcionar una mezcla de fluoruro de hidrógeno y polímero soluble en agua. Por ejemplo, el documento US 6.177.058 describe mezclas gelatinosas de fluoruro de hidrógeno (HF) y 35 poliácridato de sodio o poliácridamida.

A pesar de estas composiciones, sigue existiendo la necesidad de polímeros que tengan propiedades de mezcla superiores con fluoruro de hidrógeno, tales como una mayor capacidad de HF por unidad de masa de polímero. La presente invención satisface estas necesidades, entre otras.

40 Sumario de la invención

La invención es como se describe en las reivindicaciones adjuntas. Los presentes inventores han encontrado que los copolímeros reticulados de poliácridato-poliácridamida tienen una capacidad mucho mayor para retener HF y otras 45 ventajas en comparación con otros polímeros conocidos en la técnica. El aumento sorprendentemente grande en la capacidad es particularmente ventajoso en ciertas aplicaciones del copolímero, tales como la formación de un copolímero/gel de HF que puede ser transportado de manera segura. Por ejemplo, una gran capacidad significa que la proporción relativa de HF al copolímero en el gel es alta, lo que reduce los costes de envío porque se transporta más del HF deseado por unidad de masa.

50 Además, se ha descubierto que mezclas íntimas de copolímeros reticulados de poliácridato-poliácridamida y fluoruro de hidrógeno forman una composición en la que disminuye la volatilidad del fluoruro de hidrógeno. Esta composición también es más viscosa y tiene una mayor tensión superficial en comparación con el fluoruro de hidrógeno puro, lo que dificulta la formación de una nube de aerosol de fluoruro de hidrógeno. Por lo tanto, las composiciones de la presente invención son menos peligrosas en comparación con el fluoruro de hidrógeno anhidro en forma líquida o 55 gaseosa. Los polímeros de copolímeros reticulados de poliácridato-poliácridamida también se pueden usar para tratar derrames o fugas de HF, lo que los hace menos peligrosos y más fáciles de limpiar. La composición de la presente invención también se puede usar en procesos como catalizador de HF y como agente de fluoración. También se puede utilizar para grabar materiales a base de silicio y limpiar escamas de óxido.

60 Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición que comprende fluoruro de hidrógeno en una cantidad del 80 por ciento en peso de la composición al 98 por ciento en peso de la composición y un copolímero reticulado en una cantidad del 2 por ciento en peso de la composición al 20 por ciento en peso de la composición, el copolímero reticulado que comprende unidades de acrilamida y acrilato, en el que la composición está en forma de un sólido o un gel. En realizaciones muy preferidas de la invención, la composición comprende fluoruro de hidrógeno 65 anhidro, un copolímero reticulado que comprende acrilamida reticulada con una sal de ácido acrílico, en la que la composición está en forma de un sólido o un gel.

Otro aspecto de la invención es un método para preparar una composición de fluoruro de hidrógeno que comprende las etapas de (a) proporcionar un copolímero reticulado que comprende acrilamida y sal de ácido acrílico; y (b) poner en contacto dicho copolímero reticulado con fluoruro de hidrógeno anhidro para formar una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

5 Otro aspecto de la invención es un método para almacenar fluoruro de hidrógeno que comprende las etapas de (a) preparar una composición de HF/copolímero reticulado como se describe en el presente documento; y (b) almacenar la composición en un recipiente de almacenamiento.

10 Otro aspecto de la invención es un método para recuperar fluoruro de hidrógeno que comprende las etapas de (a) proporcionar una composición de HF/copolímero reticulado como se describe en el presente documento; y (b) tratar la composición para liberar un vapor de fluoruro de hidrógeno. Otro aspecto más de la invención es un método para transportar fluoruro de hidrógeno que comprende las etapas de (a) preparar una composición de copolímero reticulado/HF como se describe en el presente documento; (b) almacenar la composición en un recipiente de almacenamiento; y (c) transportar el recipiente de almacenamiento a un destino.

Breve descripción de los dibujos.

20 La figura es una representación gráfica de la presión de vapor en función de la temperatura y la composición de gel de HF.

Descripción de realizaciones preferidas de la invención

25 La presente invención proporciona composiciones sólidas y semisólidas que comprenden composiciones de fluoruro de hidrógeno que facilitan el uso, transporte y almacenamiento seguros del fluoruro de hidrógeno. Además, las propiedades químicas del fluoruro de hidrógeno en las composiciones de la presente invención se encuentran sustancialmente inalteradas respecto a las del fluoruro de hidrógeno en su estado puro y, por lo tanto, el fluoruro de hidrógeno puede recuperarse fácil y cuantitativamente de las composiciones. En ciertas realizaciones preferidas de la invención, se proporcionan composiciones que comprenden mezclas íntimas de fluoruro de hidrógeno y una cantidad eficaz de un copolímero reticulado de poliacrilato/poliacrilamida. Estas mezclas preferiblemente son sólidas o semisólidas (por ejemplo, gelatinosas).

30 Como se usa en el presente documento, el término "copolímero" significa un polímero que tiene dos o más restos de monómero diferentes que se han polimerizado y construido como una o más cadenas. Las disposiciones de estas unidades monoméricas en la cadena incluyen aquellas que alternan regularmente los diferentes monómeros o aquellas que repiten unidades monoméricas en secuencias regulares o aleatorias. Además, la cadena puede ser recta, ramificada o injertada, o puede existir como un copolímero de bloque.

40 Como se usa en este documento, el término "reticulado" significa la unión de dos cadenas de moléculas de polímero por puentes compuestos de un elemento, un grupo funcional, un compuesto o una unidad polimérica, que unen ciertos átomos de las cadenas por enlaces químicos primarios. En ciertas realizaciones, la reticulación se produce entre dos o más cadenas de polímero para formar una estructura de copolímero. En algunas otras realizaciones, la reticulación se produce entre dos o más cadenas de copolímero que tienen una disposición similar. Preferiblemente, la reticulación se produce entre grupos amida y grupos carboxílicos del copolímero.

45 El copolímero reticulado de la presente invención en su forma seca es preferiblemente sólido en forma de polvo, gránulos, gránulos, fibra, telas, esterillas y almohadillas, y similares. Cuando se exponen al fluoruro de hidrógeno, las cadenas de copolímero se expanden o despliegan y captan o absorben fluoruro de hidrógeno para formar un material sólido o semisólido, como un gel. Debido a la reticulación del copolímero, el copolímero es insoluble en fluoruro de hidrógeno y agua.

50 Aunque no se pretende estar ligado a una teoría particular, se cree que la captación de fluoruro de hidrógeno por el copolímero se ve facilitada por los grupos carboxílicos negativos del copolímero y su solvatación con moléculas de fluoruro de hidrógeno. Para realizaciones en las que el copolímero comprende un ion de metal alcalino o un ion de amonio (por ejemplo, copolímeros formados con una sal de ácido acrílico), se cree que, en presencia de fluoruro de hidrógeno, el metal alcalino o el amonio se disocia del grupo carboxilo creando dos iones: un ion carboxilo (COO^-) y un ion de metal alcalino o de amonio (por ejemplo, Na^+). Los grupos carboxilo comienzan a repelerse entre sí porque tienen la misma carga negativa. Esta repulsión despliega o hincha la cadena polimérica. La acción de hinchamiento también permite que más fluoruro de hidrógeno se asocie con la cadena de polímero y ocupe los espacios dentro de la red del polímero. También es probable que los cationes se asocien con el fluoruro de hidrógeno. Además, también se sabe que el HF forma complejos con aminas, y los grupos N en el polímero también pueden facilitar la captación de HF por el polímero.

60 La reticulación entre las cadenas de polímero evita que el copolímero se disuelva en fluoruro de hidrógeno líquido u otros líquidos. Cuando las cadenas se solvatan, los enlaces cruzados evitan que se muevan al azar. En general, la reticulación afecta la capacidad de adsorción del copolímero, con más enlaces cruzados en una cadena que

5 corresponde a una disminución en la capacidad del polímero para adsorber líquidos. (Véase, por ejemplo, Osmosis y Super Absorbent Polymers, U. of Illinois en Urbana-Champaign). Sin embargo, los inventores sorprendentemente han comprobado que los copolímeros reticulados de la presente invención tienen una capacidad significativamente mayor para el fluoruro de hidrógeno líquido en comparación con los polímeros constituyentes del copolímero individualmente.

10 Los copolímeros reticulados preferidos de la presente invención se construyen tanto de unidades de acrilamida como de unidades de acrilato. Dentro del alcance del término "acrilamida", se incluye la propia acrilamida (es decir, 2-propenamida), poliacrilamidas, polialquilacrilamidas (por ejemplo, polimetilacrilamida), restos de monómeros de dichas acrilamidas y derivados de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "derivado" significa un compuesto o estructura química que tiene la misma estructura fundamental o base química subyacente que el compuesto relacionado relevante. Dicho derivado no se limita a un compuesto o estructura química producido u obtenido del compuesto relacionado relevante. Las unidades de acrilamida que pueden utilizarse en la presente invención incluyen unidades estructurales individuales de acrilamida, unidades repetidas de acrilamida y cadenas de polímero construidas, al menos en parte, de acrilamidas.

15 Dentro del alcance del término "acrilato", se incluye ácido acrílico (es decir, ácido 2-propenoico), sal de ácido acrílico (por ejemplo, acrilato de sodio, acrilato de potasio y similares), alquilacrilatos (por ejemplo, acrilato de metilo, metilacrilato de butilo, y similares), poliacrilatos, polialquilacrilatos, sales poliacrílicas, restos de monómeros de dichos acrilatos y derivados de los mismos. Las unidades de acrilato que pueden utilizarse en la presente invención incluyen unidades estructurales individuales de acrilatos, unidades repetidas de acrilatos y cadenas de polímero construidas, al menos en parte, de acrilatos.

20 Las sales de ácido acrílico particularmente preferidas incluyen acrilato de potasio, acrilato de sodio y acrilato de amonio, siendo particularmente preferido el acrilato de potasio. Los copolímeros reticulados de poliacrilato-poliacrilamida están disponibles en el mercado de una variedad de fuentes, incluyendo Degussa AG de Krefeld, Alemania (vendida bajo el nombre comercial STOCKOSORB®), Kyoritsu Yukikogyo Kenkyusho de Japón (vendida bajo el nombre comercial Hymosab® 200) y Aldrich de Milwaukee, Wisconsin (N.º Cat. 43.277-6).

25 Los copolímeros de la presente invención comprenden preferiblemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 por ciento en peso, y más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 60 por ciento en peso, de unidades de acrilamida basadas en el peso total del copolímero. Los copolímeros de la presente invención también comprenden preferiblemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 por ciento en peso, y más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 60 por ciento en peso, de unidades de acrilato basadas en el peso total del copolímero.

30 En general, los copolímeros reticulados utilizados en la invención tienen pesos moleculares de aproximadamente 5000 a aproximadamente 10.000.000. Preferiblemente, se usan copolímeros reticulados con pesos moleculares de aproximadamente 5000 a aproximadamente 5.000.000.

35 Para preparar las composiciones de la invención, una cantidad eficaz de un copolímero reticulado se mezcla con fluoruro de hidrógeno en cualquier recipiente adecuado resistente a la corrosión para formar una mezcla íntima. Una cantidad efectiva de copolímero reticulado es una cantidad capaz de disminuir la volatilidad y aumentar la tensión superficial del fluoruro de hidrógeno al nivel deseado para el uso final. La adición del copolímero reticulado y el fluoruro de hidrógeno se puede realizar en cualquier secuencia. La mezcla se puede realizar por cualquier medio conveniente, incluyendo sin limitación, agitando o dispersando el copolímero en un reservorio de fluoruro de hidrógeno o pasando fluoruro de hidrógeno gaseoso sobre el copolímero reticulado. El fluoruro de hidrógeno puede ser fluoruro de hidrógeno anhidro disponible en el mercado con un contenido de agua del 0,1 % o menos o fluoruro de hidrógeno acuoso. Preferiblemente, se usa fluoruro de hidrógeno anhidro. El polímero puede estar en cualquier forma adecuada para mezclarse con el fluoruro de hidrógeno, incluyendo, sin limitación, gránulos, perlas, pellas, fibras o esteras. La mezcla ocurrirá más rápido para tamaños de partículas más pequeños del polímero y más lento para tamaños más grandes. Normalmente, la mezcla se realiza a temperaturas de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 °C, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 °C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 °C. La presión no es crítica para la operación de mezcla, aunque la capacidad generalmente es menor a mayor presión.

40 La cantidad de fluoruro de hidrógeno y copolímero reticulado utilizada dependerá en parte del copolímero reticulado particular seleccionado y el uso final deseado para la composición. Si el copolímero reticulado tiene un peso molecular relativamente bajo, la composición de HF/copolímero reticulado resultante será un líquido viscoso. Si el copolímero reticulado tiene un peso molecular relativamente alto, la composición resultante será un material sólido o semisólido (por ejemplo, un gel). Además, la cantidad de copolímero reticulado utilizada determinará si la composición resultante es un sólido o un líquido. En general, cuando se usa hasta un 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de copolímero reticulado, la composición será un líquido viscoso. Las composiciones en las que la cantidad de copolímero reticulado es al menos aproximadamente un 2 por ciento en peso, en general, adoptarán una forma semisólida similar a un gel.

5 Debe observarse además que un mayor porcentaje en peso de copolímero reticulado conducirá a una mayor reducción de la presión de vapor y a un aumento de la tensión superficial. En ciertas realizaciones, la reducción de la tensión superficial reducirá la aerosolización con fluoruro de hidrógeno. Sin embargo, con un aumento en el porcentaje en peso de copolímero reticulado, el porcentaje en peso de fluoruro de hidrógeno en la composición disminuye, lo que puede afectar la idoneidad de la composición para un uso final deseado. Por lo tanto, la cantidad efectiva de fluoruro de hidrógeno y copolímero reticulado utilizada dependerá de una serie de factores. Generalmente, se usa de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 99,9 por ciento en peso de copolímero reticulado y de aproximadamente un 99,5 a aproximadamente un 0,1 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno. Preferiblemente, se utiliza de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de copolímero reticulado y de aproximadamente un 98 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, más preferiblemente de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 20 por ciento en peso de copolímero reticulado y de aproximadamente un 98 a aproximadamente un 80 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno. Los inventores han descubierto que los copolímeros reticulados de la presente invención tienen una capacidad excepcionalmente alta para el fluoruro de hidrógeno. Es posible medir la capacidad de un polímero para el HF mezclando el polímero con un exceso de HF, permitiendo que la mezcla permanezca durante un período de tiempo tal que el polímero se sature, filtrando por gravedad o succión el exceso de HF y pesando el polímero saturado así como el exceso de HF.

20 Aunque la capacidad del copolímero reticulado es importante para un sistema práctico de gel de HF, también se deben considerar otras propiedades. Otras propiedades de interés incluyen una exotermia al mezclar el copolímero y HF, la presión de vapor de la composición resultante, la viscosidad de la composición, el tiempo de gelatinización, la densidad por unidad de volumen del polímero de partida, la capacidad de la composición bajo presión, la facilidad de recuperación de HF de la composición, la reducción en la formación de aerosoles de HF por el sistema y la mezcla o dispersión del polímero en HF. Por lo tanto, se contempla que, además de los copolímeros reticulados de poliacrilato/poliacrilamida, se puedan poner en práctica otros polímeros y copolímeros absorbentes de HF con la presente invención. Preferiblemente, estos otros polímeros y copolímeros se mezclarán con el copolímero reticulado de poliacrilato/poliacrilamida para optimizar varias propiedades de la composición. Por ejemplo, para aplicaciones en las que el tiempo requerido para gelificar una cantidad dada de HF es importante, la invención implica una mezcla de un copolímero que tiene una alta capacidad para el HF y otro polímero o copolímero que gelifica rápidamente. El desprendimiento del calor excesivo puede acompañar a la formación del gel cuando se mezclan HF y un copolímero o polímero. Por consiguiente, ciertas realizaciones de la invención utilizan una mezcla de un copolímero reticulado de alta capacidad y un polímero o copolímero con una capacidad inferior que exhibe una exotermia más pequeña.

35 Los ejemplos de otros polímeros que se pueden mezclar con un copolímero reticulado de poliacrilato/poliacrilamida incluyen los descritos en el documento US 6.177.058. Los polímeros preferidos incluyen polímeros solubles en agua seleccionados del grupo que consiste en éteres de celulosa, almidones modificados, derivados de almidón, derivados de goma natural, sales de ácido poliacrílico, polímero de óxido de etileno, polímero de ácido metacrílico, polímero de polietilenimina, polímero de polivinilpirrolidona y mezclas de los mismos.

40 Sin apartarse del alcance de la invención, se reconocerá que otros componentes también pueden incluirse en las composiciones de esta invención. La naturaleza específica de estos componentes dependerá del uso final deseado de las composiciones. En general, se puede usar cualquier componente que no afecte de manera perjudicial la tensión superficial de la composición, o que incremente de forma no deseada la volatilidad del componente de fluoruro de hidrógeno.

45 El fluoruro de hidrógeno se puede recuperar fácilmente de la composición de la invención tratando la composición para liberar vapores de fluoruro de hidrógeno. Un medio para tratar las composiciones con el fin de liberar vapor de fluoruro de hidrógeno es calentando la composición a temperaturas elevadas, generalmente de aproximadamente 0 a aproximadamente 200 °C, preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 150 °C, dando como resultado la liberación de vapor de fluoruro de hidrógeno. El vapor se puede condensar entonces por cualquier medio conveniente. Alternativamente, el fluoruro de hidrógeno puede liberarse disminuyendo la presión sobre la composición o aumentando tanto la presión como la temperatura y luego condensando los vapores. Este medio alternativo para recuperar el fluoruro de hidrógeno se puede lograr a presiones de aproximadamente 60 a aproximadamente 1 psia (414-7 kPa) y temperaturas de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 °C. Como otra alternativa más, el valor del fluoruro de hidrógeno se puede recuperar de las composiciones mediante el uso de las composiciones en cualquiera de la amplia variedad de procesos que usan fluoruro de hidrógeno, como los que involucran un catalizador de HF, un agente de fluoración, una síntesis química, procesos de grabado, y procesos de limpieza.

60 Las composiciones de la invención proporcionan un método conveniente y seguro para almacenar fluoruro de hidrógeno. Debido a que las composiciones exhiben poca o ninguna volatilización del fluoruro de hidrógeno, los riesgos de almacenar el fluoruro de hidrógeno se reducen significativamente. Además, el fluoruro de hidrógeno puede recuperarse de la composición almacenada por los medios descritos en el presente documento. Además, el material almacenado se puede transportar de forma segura. Las composiciones de la invención pueden prepararse y luego ponerse en un recipiente de almacenamiento por cualquier medio conveniente. Alternativamente, las composiciones se pueden preparar en el recipiente de almacenamiento. Los recipientes de almacenamiento adecuados son aquellos recipientes hechos de, o revestidos con, un material resistente al fluoruro de hidrógeno,

como acero al carbono, fluoropolímeros, MONEL®, y similares. El almacenamiento de las composiciones puede realizarse durante cualquier período de tiempo siempre que las composiciones no estén expuestas al aire u otros productos químicos. Preferiblemente, el almacenamiento está bajo condiciones ambientales. La composición almacenada se puede transportar de manera segura y eficiente a un destino. El transporte de la composición puede emplear cualquier medio convencional tal como un vagón o camión. Una vez que se entrega en destino, la composición almacenada puede tratarse para recuperar el fluoruro de hidrógeno de la composición para su uso.

Ejemplos

La invención se aclarará adicionalmente mediante una consideración de los siguientes ejemplos, que pretenden ser puramente ilustrativos.

Ejemplo 1:

Aproximadamente, 0,5 gramos de Stockosorb M (copolímero de acrilamida/acrilato de potasio, reticulado), disponible en el mercado de Degussa AG, de Krefeld, Alemania, se pusieron en un recipiente de perfluoroalcoxi (PFA) equipado con una pantalla por encima del polímero, y se evacuó. El recipiente de PFA se pesó y se enfrió a aproximadamente -78 °C. Aproximadamente 29 gramos de HF anhidro se destilaron sobre el polímero. El recipiente de PFA se calentó a temperatura ambiente y se pesó. Después de aproximadamente dos horas, el recipiente de PFA se invirtió y el exceso de HF se drenó en un segundo recipiente de PFA evacuado. El gel de polímero HF reaminó en la pantalla del filtro en el primer recipiente de PFA. El recipiente que contenía el gel polimérico se pesó nuevamente y se descubrió que el polímero había absorbido aproximadamente 45,6 gramos de HF por gramo de polímero. Este experimento se repitió varias veces y se encontró que la capacidad promedio era de aproximadamente 45,2 gramos de HF anhidro por gramo de polímero, que se presenta en la Tabla 1.

Ejemplos 2-4:

El procedimiento en el Ejemplo 1 se repitió para los Ejemplos 2-4, excepto que Stockosorb M se sustituyó por Stockosorb CW, FW y SW, respectivamente. Los resultados para cada composición se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 5:

El procedimiento en el ejemplo 1 fue difícil de realizar con polímeros de pequeño tamaño de partículas y tuvo una dispersión inaceptable en los resultados, por lo que se adoptó un enfoque diferente para caracterizar su capacidad. Se pusieron aproximadamente 0,5 gramos de Stockosorb CW en un recipiente de PFA, se conectó a un recipiente que contenía HF y se evacuó el sistema. La válvula del recipiente de EDF se abrió y se permitió que el polímero absorbiera vapor de HF durante dos días. Al final de este período, el polímero había adsorbido 37,62 gramos de HF/gramo de polímero. El experimento se repitió con polímero fresco que se dejó que absorbiera vapor de HF durante aproximadamente 4 días. Al final de este período, el polímero había adsorbido 40,90 gramos de HF anhidro por gramo de polímero. El promedio de estas dos mediciones se muestra en la Tabla 1. Aunque esta técnica es diferente del enfoque descrito en el Ejemplo 1, muestra que el polímero absorbe mucho más HF que los sistemas informados anteriormente.

Ejemplo 6:

El procedimiento en el ejemplo 2 se repitió con Stockosorb FW. El promedio de los múltiples experimentos para cada composición se presenta en la Tabla 1.

Ejemplos comparativos 7-15:

Se repitió el procedimiento en el ejemplo 1, excepto con los polímeros enumerados en la Tabla 1. Las capacidades para el HF de estos polímeros se resumen en la Tabla 1. Los resultados de la prueba muestran que los copolímeros reticulados de acrilamida/acrilato de potasio tienen una capacidad para el HF mucho mayor, en comparación con los polímeros de acrilato.

Ejemplo 16:

Se puso una pequeña cantidad de Stockosorb M en un recipiente de FEP previamente pesado. El recipiente se evacuó y se pesó nuevamente para determinar el peso del polímero (0,1111 gramos). La muestra se reconectó entonces a la línea de vacío de metal, se enfrió a -78 °C y se destiló un exceso de HF sobre el polímero. Luego se obtuvo el peso del recipiente + polímero + HF. La presión de vapor de este sistema se midió a 20 °C. Luego se destiló una pequeña cantidad de HF del recipiente y se obtuvo el peso del recipiente + polímero + HF. La presión de vapor de este sistema de HF reducido se midió nuevamente a 20 °C. Este procedimiento se repitió varias veces hasta que se eliminó casi todo el HF. Este experimento se realizó por triplicado, las presiones de vapor se calcularon entonces en varias composiciones patrón y se representaron en la Figura 1. Los resultados demuestran la baja presión de vapor de la composición.

Ejemplo 17:

El ejemplo 16 se repitió a 0 °C. Los resultados se muestran en la Figura 1.

5 Ejemplo 18:

El Ejemplo 16 se repitió a 40 °C. Los resultados se muestran en la Figura 1.

10

Ejemplo 19: El ejemplo 16 se repitió a 60 °C. Los resultados se muestran en la Figura 1.

Ejemplo 20:

15

Se añadieron rápidamente 8 gramos aproximadamente de Stockosorb M a un cilindro que contenía aproximadamente 180 gramos de HF a 20 °C. En aproximadamente 160 segundos, el HF estaba gelificado aproximadamente en un 65 % según la altura del polímero en expansión en el cilindro. Poco después, el HF se gelificó por completo. La temperatura del contenido del cilindro alcanzó los 29 °C antes de enfriar a 20 °C. Esta prueba demuestra la rápida absorción de HF por el copolímero.

20

Ejemplo 21:

25

Aproximadamente, 0,49 gramos de Stockosorb M (copolímero de acrilamida/acrilato de potasio, reticulado), disponible en el mercado de Degussa AG, de Krefeld, Alemania, se pusieron en un recipiente de perfluoroalcoxi (PFA) equipado con un tamiz por encima del polímero, y se evacuó. Aproximadamente 78,8 gramos de HF acuoso (49 % en peso) se transfirieron al polímero. El recipiente de PFA se pesó. Después de aproximadamente dos horas, el recipiente de PFA se invirtió y el exceso de HF se drenó en un segundo recipiente de PFA evacuado. El gel de polímero HF permaneció en la pantalla del filtro en el primer recipiente de PFA. El recipiente que contenía el gel polimérico se pesó de nuevo y se descubrió que el polímero había absorbido aproximadamente 72,5 gramos de HF acuoso por gramo de polímero.

30

Ejemplo comparativo 22:

35

Se añadieron aproximadamente 150 gramos de agua a 0,5 gramos de Stockosorb M y se dejaron reposar durante aproximadamente 2 horas. Entonces la mezcla se filtró. En base al aumento de peso, el polímero absorbió aproximadamente 254 gramos de agua por gramo de polímero.

Ejemplo comparativo 23:

40

Se añadieron aproximadamente 165 gramos de agua desionizada a 0,58 gramos de sal parcial de sodio de ácido poliacrílico de Aldrich, se mezclaron y se filtraron como en el ejemplo comparativo 14. El polímero absorbió aproximadamente 231 gramos de agua por gramo de polímero. El Stockosorb M, por lo tanto, absorbió aproximadamente un 10 % más de agua que este polímero Aldrich. Basados en estos ejemplos de agua, los dos polímeros tienen capacidades absorbentes muy similares para el agua. Por lo tanto, es completamente inesperado que el Stockosorb absorba aproximadamente 22 veces más HF que el polímero Aldrich (Tabla 1).

45

Ejemplo 24:

50

El polímero A, que absorbe rápidamente HF, se mezclará con el polímero B que absorbe HF más lentamente, pero produce un gel con una presión de vapor más baja que el polímero A. Luego, esta mezcla de polímeros se añadirá a HF. El gel resultante se formará rápidamente y tendrá una presión de vapor aceptablemente menor y una tendencia reducida a formar gotitas de aerosol HF.

Ejemplo 25:

55

El polímero C, que absorbe rápidamente HF, se mezclará con el polímero D, que absorbe HF más lentamente, pero tiene una mayor capacidad para absorber HF. Esta mezcla de polímeros se añadirá a HF. El gel resultante se formará rápidamente y tendrá una capacidad aceptablemente alta para el HF.

Ejemplo 26:

60

Los polímeros A, B y D se mezclarán y luego se añadirán a HF. El gel resultante se formará rápidamente, tendrá una buena capacidad para absorber HF, una presión de vapor aceptablemente baja y una tendencia reducida a formar gotitas de aerosol de HF.

TABLA 1

Capacidad del polímero (gramos de HF/gramo de polímero)			
Ej. n.º		Valor promedio	Valor promedio (vapor)
1	Stockosorb® M (copolímero reticulado de poliacrilato-poliacrilamida)	45,20	
2/5	Stockosorb® CW (copolímero reticulado de poliacrilato-poliacrilamida)	52,72	39,26
3/6	Stockosorb® FW (copolímero reticulado de poliacrilato-poliacrilamida)	75,42	27,14
4	Stockosorb® SW (copolímero reticulado de poliacrilato-poliacrilamida)	57,56	
7	AQUAKEEP® (poliacrilato de sodio)	3,50	
8	Luquasorb® 1030 (poliacrilato de sodio)	2,50	
9	Luquasorb® 1270 (poliacrilato de potasio)	1,70	
10	Luquasorb® 1210 (poliacrilato de sodio)	2,30	
11	AP73 (poliacrilato de sodio reticulado)	1,50	
12	Sal de Na+ Aldrich® (poliacrilato de sodio)	1,90	
13	Sal de K+ Aldrich® (poliacrilato de potasio)	1,92	
14	AP80HS (poliacrilato de sodio)	2,52	
15	SXM 70 (sal de ácido policacrílico)	1,83	

Habiendo descrito así algunas realizaciones particulares de la invención, será evidente para los expertos en la materia, en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento, que están disponibles varias alteraciones, modificaciones y mejoras no descritas específicamente y están dentro del alcance de la presente invención. Dichas alteraciones, modificaciones y mejoras, que se hacen evidentes por esta divulgación, pretenden ser parte de esta descripción, aunque no se expongan expresamente en este documento, y se pretende que estén dentro del alcance de la invención. Por consiguiente, la descripción anterior es solo a modo de ejemplo, y no limitante. La invención está limitada solo como se define en las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

5 fluoruro de hidrógeno en una cantidad del 80 por ciento en peso de la composición al 98 por ciento en peso de la composición; y
un copolímero reticulado en una cantidad del 2 por ciento en peso de la composición al 20 por ciento en peso de la composición, comprendiendo el copolímero reticulado unidades de acrilamida y unidades de acrilato, en la que la
10 composición está en forma de un sólido o un gel.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que dichas unidades de acrilamida son unidades de poliacrilamida.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que dichas unidades de acrilato son unidades de poliacrilato.

15 4. La composición de la reivindicación 1, en la que dichas unidades de acrilato son unidades de sal de ácido poliacrílico.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho copolímero comprende una fuente de iones seleccionada de un metal alcalino y amonio.

20 6. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho copolímero comprende de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 50 por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho fluoruro de hidrógeno es fluoruro de hidrógeno anhidro.

25 8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un polímero soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en éteres de celulosa, almidones modificados, derivados de almidón, derivados de goma natural, sales de ácido poliacrílico, polímero de óxido de etileno, polímero de ácido metacrílico, polímero de polietilenimina, polímero de polivinilpirrolidona y mezclas de los mismos.

30 9. Un método para preparar una composición de fluoruro de hidrógeno que comprende:

(a) proporcionar un copolímero reticulado que comprende unidades de acrilamida y unidades de sal de ácido acrílico; y

35 (b) poner en contacto dicho copolímero reticulado con fluoruro de hidrógeno anhidro para formar una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

10. El método de la reivindicación 9, que comprende además:

40 tratar la composición para liberar un vapor de fluoruro de hidrógeno.

11. El método de la reivindicación 9, que comprende además:

45 utilizar dicha composición como catalizador, agente de fluoración o reactivo químico en una reacción química.

12. El método de la reivindicación 9, que comprende además las etapas de:

50 almacenar la composición en un recipiente de almacenamiento; y
transportar el recipiente de almacenamiento a un destino.

FIG. 1

