

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 291**

51 Int. Cl.:

C10M 171/00 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2006** **E 10014927 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 2338959**

54 Título: **Composiciones que contienen olefinas sustituidas con flúor**

30 Prioridad:

24.06.2005 US 693853 P

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

10.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PHAM, HANG T y
SINGH, RAJIV R

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 693 291 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 que contienen olefinas sustituidas con flúor

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones que tienen utilidad como compatibilizador.

10 Antecedentes

10 Los fluidos basados en fluorocarbono han encontrado un amplio uso en muchas aplicaciones comerciales e industriales, incluyendo como fluido de trabajo en sistemas tales como sistema de aire acondicionado, bombas de calor y refrigeración, como propulsores de aerosoles, como agentes de soplado, como medios de transferencia de calor y como dieléctricos gaseosos. A causa de determinados problemas ambientales sospechosos, incluyendo los
15 potenciales de calentamiento global relativamente elevados, asociados con el uso de algunas de las composiciones que se han usado hasta ahora en estas aplicaciones, cada vez está siendo más deseable usar fluidos que tengan un potencial de reducción de ozono bajo o incluso cero, tal como hidrofluorocarbonos ("HFC"). Por tanto, el uso de fluidos que no contienen clorofluorocarbonos ("CFC") o hidroclorofluorocarbonos ("HCFC") es deseable. Además, algunos fluidos HFC pueden tener potenciales de calentamiento global relativamente elevados asociados con los
20 mismos, y es deseable usar hidrofluorocarbono u otros fluidos fluorados que tengan el menor potencial de calentamiento global posible manteniendo al mismo tiempo el rendimiento deseado en propiedades de uso. Adicionalmente, el uso de fluidos de un único componente o mezclas de tipo azeótropo, que no se fracciona sustancialmente en ebullición y evaporación, es deseable en determinadas circunstancias.

25 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 fluoroalcanos, tales como clorofluorometano y derivados de clorofluoroetano, han conseguido un amplio uso como refrigerantes en aplicaciones, incluyendo aplicaciones de aire acondicionado y de bomba de calor debido a su combinación única de propiedades químicas y físicas. Muchos de los refrigerantes habitualmente utilizados en sistemas de compresión de vapor son fluidos de un único componente o mezclas azeotrópicas.
30

Como se sugiere anteriormente, ha ido creciendo la preocupación en los últimos años sobre el daño potencial a la atmósfera y el clima de la tierra, y se han identificado determinados compuestos basados en cloro como particularmente problemáticos a este respecto. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como
35 clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCF) y similares) como fluido de trabajo en sistemas de transferencia de calor, tal como en sistemas de refrigeración y aire acondicionado, ha quedado desfavorecido a causa de las propiedades reductoras de ozono asociadas con muchos de dichos compuestos. Por tanto, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos de fluorocarbono e hidrofluorocarbono y composiciones que sean alternativas atractivas a las composiciones usadas hasta ahora en estas y otras aplicaciones. Por ejemplo, ha
40 llegado a ser deseable acondicionar sistemas de refrigeración que contienen cloro reemplazando los refrigerantes que contienen cloro con compuestos refrigerantes que no contienen cloro que no reducirán la capa de ozono, tal como hidrofluorocarbonos (HFC). En la industria en general y la industria de transferencia de calor en particular están buscando continuamente nuevas mezclas basadas en fluorocarbono que ofrezcan alternativas a, y se consideren sustitutos ambientalmente más seguros para, CFC y HCFC. En general se considera importante, sin embargo, al
45 menos con respecto a los fluidos de transferencia de calor, que cualquier posible sustituto también debe poseer aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos usados más ampliamente, tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, baja toxicidad o ausencia de toxicidad, ausencia de inflamabilidad y/o compatibilidad de lubricante, entre otros.

50 Los solicitantes han llegado a apreciar que la compatibilidad de lubricante es de particular importancia en muchas 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 sistema de refrigeración. Desafortunadamente, muchos fluidos de refrigeración que no contienen cloro, incluyendo HFC, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes usados tradicionalmente con CFC y HFC, incluyendo, por ejemplo, aceites minerales, alquilbencenos o poli(alfa-olefinas). Para que una combinación de fluido de refrigeración-lubricante funcione a un
55 nivel deseable de eficacia dentro de un sistema de refrigeración por compresión, de aire acondicionado y/o de bomba de calor, el lubricante debe ser suficientemente soluble en el líquido de refrigeración sobre una amplia gama de temperaturas de funcionamiento. Dicha solubilidad disminuye la viscosidad del lubricante y permite que fluya más fácilmente a través de todo el sistema. En ausencia de dicha solubilidad, los lubricantes tienden a quedar alojados
60 en los serpentines del evaporador del sistema de refrigeración, de aire acondicionado o de bomba de calor, así como otras partes del sistema y, por tanto, reduce la eficacia del sistema.

Con respecto a la eficacia en uso, es importante apreciar que una pérdida en el rendimiento termodinámico del refrigerante o la eficacia energética pueden tener impactos ambientales secundarios a través del uso aumentado de combustible fósil que surge de una demanda aumentada de energía eléctrica.
65

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

5 La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente en aplicaciones de transferencia de calor, el uso de composiciones que no sean inflamables. Por tanto, frecuentemente es beneficioso usar en dichas composiciones compuestos que no sean inflamables. Como se usa en este documento, el término "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determina que son no inflamables según se determina de acuerdo con la
10 norma ASTM E-681, con fecha de 2002, que se incorpora en este documento por referencia. Desafortunadamente, muchos HFC que podrían ser deseables de otro modo para su uso 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 su uso en muchas aplicaciones.

15 Los fluoroalquenos superiores, es decir, alquenos sustituidos con flúor que tienen al menos cinco átomos de carbono, se han sugerido para su uso como refrigerantes. La patente de Estados Unidos n.º 4788352 - Smutny se refiere a la producción de compuestos C₅ a C₈ fluorados que tienen al menos algún grado de insaturación. La patente de Smutny identifica dichas olefinas superiores como conocidas por tener utilidad como refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes e intermedios en diversas reacciones
20 química. (Véase la columna 1, líneas 11-22).

Aunque las olefinas fluoradas descritas en Smutny pueden tener algún nivel de eficacia en aplicaciones de transferencia de calor, se cree que dichos compuestos también pueden tener determinadas desventajas. Por ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar a los sustratos, particularmente plásticos con fines
25 generales tales como resinas acrílicas y resinas de ABS. Además, los compuestos olefínicos superiores descritos en Smutny también pueden ser indeseables en determinadas aplicaciones a causa del posible nivel de toxicidad de dichos compuestos que puede surgir como resultado de la actividad plaguicida indicada en Smutny. Además, dichos compuestos pueden tener un punto de ebullición que es demasiado elevado para hacer que sean útiles como refrigerante en determinadas aplicaciones.

30 El bromofluorometano y los derivados de bromoclorofluorometano, particularmente el bromotrifluorometano (halón 1301) y el bromoclorodifluorometano (halón 1211) han conseguido un amplio uso como agentes extintores de incendios en áreas cerradas tales como cabinas de aviones y salas de ordenadores. Sin embargo, el uso de diversos halones se está eliminando paulatinamente debido a su alta reducción de ozono. Además, como los
35 halones se usan frecuentemente en zonas donde hay seres humanos presentes, el remplazo adecuado también debe ser seguro para los seres humanos a concentraciones necesarias para suprimir o extinguir el fuego.

El documento US 2004/256594 divulga el uso de tetrafluoropropenos en una diversidad de aplicaciones, incluyendo como agentes compatibilizadores.

40 Los solicitantes, por tanto, han llegado a apreciar una necesidad de composiciones, y particularmente agentes compatibilizadores, que sean potencialmente útiles en numerosas aplicaciones, evitando al mismo tiempo una o más de las desventajas indicadas anteriormente.

45 Sumario

Los solicitantes han descubierto que la necesidad indicada anteriormente y otras necesidades, pueden satisfacerse mediante composiciones compatibilizadores, que comprende 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd).

50 El término "HFCO-1233zd" se usa en este documento para hacer referencia a cis- y también a trans-1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd). El término HFCO-1233zd se usa en este documento de forma genérica para hacer referencia a 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno, independientemente de si es la forma cis o trans. Los términos "cisHFCO-1233zd" y "transHFCO-1233zd" se usan en este documento para describir las formas cis y trans de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno, respectivamente. El término "HFCO-1233zd" por lo tanto, incluye dentro de su alcance cisHFCO-
55 1233zd, transHFCO-1233zd y todas las combinaciones y mezclas de estos.

La presente invención proporciona también métodos y sistemas que utilizan las composiciones de la presente invención como compatibilizadores.

60 Descripción detallada de realizaciones preferidas

Las composiciones

65 Los solicitantes creen que, en general, HFCO-1233zd en general es eficaz y muestra utilidad como compatibilizador. Sin embargo, los solicitantes han descubierto de forma sorprendente e inesperada que HFCO-1233zd muestra un bajo nivel de toxicidad muy deseable en comparación con otros de estos compuestos. Como puede apreciarse

fácilmente, este descubrimiento es de ventaja y beneficio potencialmente enorme para la formulación de composiciones que contendrían por el contrario compuestos relativamente tóxicos. Los solicitantes creen también que todos los isómeros estructurales, geométricos y estereoisómeros de HFCO-1233zd son eficaces y de toxicidad beneficiosamente baja.

5 Se cree que las presentes composiciones, que comprenden HFCO-1233zd tienen propiedades que son ventajosas por varias razones importantes. Por ejemplo, los solicitantes creen, basándose al menos en parte en modelado matemático que HFCO-1233zd no tendrá un efecto negativo sustancial sobre la química atmosférica, ya que contribuye de forma insignificante a la reducción de ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas.
10 Las composiciones preferidas de la presente invención, por tanto, tienen la ventaja de no contribuir sustancialmente a la reducción de ozono. Las composiciones preferidas tampoco contribuyen sustancialmente al calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

15 Por supuesto, también pueden incluirse otros compuestos y/o componentes que modulan una propiedad particular de las composiciones (tal como el coste, por ejemplo) en las presentes composiciones, y la presencia de todos estos compuestos y componentes está dentro del amplio alcance de la invención.

20 En determinadas formas preferidas, las composiciones de la presente invención tienen un potencial de calentamiento global (GWP) de no más de aproximadamente 1000, más preferiblemente de no más de aproximadamente 500 e incluso más preferiblemente de no más de aproximadamente 150. En determinadas realizaciones, el GWP de las presentes composiciones es no mayor de aproximadamente 100 e incluso más preferiblemente no mayor de aproximadamente 75. Como se usa en este documento el "GWP" se mide respecto al de dióxido de carbono y sobre un horizonte de tiempo de 100 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,".
25

30 En determinadas formas preferidas, las presentes composiciones también tienen preferiblemente un potencial de reducción de ozono (ODP) de no más de 0,05, más preferiblemente de no más de 0,02 e incluso más preferiblemente de aproximadamente cero. Como se usa en este documento, el "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,".

35 La cantidad de HFCO-1233zd, contenida en las presentes composiciones puede variar ampliamente, dependiendo de la aplicación particular, y las composiciones que contienen más de cantidades mínimas y menos del 100 % del compuesto están dentro del amplio alcance de la presente invención. Además, las composiciones de la presente invención pueden ser azeotrópicas, de tipo azeótropo o no azeotrópicas. En realizaciones preferidas, las presentes composiciones comprenden HFCO-1233zd en cantidades de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 99 % en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 95 %. Muchos compuestos o componentes adicionales incluyendo lubricantes, estabilizantes, pasivadores de metal, inhibidores de la corrosión, supresores de inflamabilidad y otros compuestos y/o componentes que modulan una propiedad particular de las composiciones (tal como el coste, por ejemplo) pueden incluirse en las presentes composiciones, y la presencia de todos estos compuestos y componentes está dentro del amplio alcance de la invención. En determinadas realizaciones preferidas, las presentes composiciones incluyen, además de HFCO-1233zd uno o más de los siguientes:

45 triclorofluorometano (CFC-11)
 diclorodifluorometano (CFC-12)
 difluorometano (HFC-32)
 pentafluoroetano (HFC-125)
 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)
 50 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)
 difluoroetano (HFC-152a)
 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea)
 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)
 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)
 55 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)
 agua
 CO₂

La cantidad relativa de HFCO-1233zd, así como cualquier componente adicional que pueda incluirse en las presentes composiciones, puede variar ampliamente dentro del amplio alcance general de la presente invención de acuerdo con la aplicación particular para la composición, y todas estas cantidades relativas se consideran dentro del alcance de la misma.

5 Por consiguiente, los solicitantes han reconocido que determinadas composiciones de la presente invención pueden usarse con gran ventaja en la aplicación de compatibilizador. Se cree que los expertos en la materia serán muy capaces de adaptar las presentes composiciones para su uso en esta aplicación sin experimentación excesiva.

10 Las presentes composiciones generalmente son útiles como remplazo para CFC, tal como diclorodifluorometano (CFC-12), HCFC, tal como clorodifluorometano (HCFC-22), HFC, tal como tetrafluoroetano (HFC-134a) y combinaciones de HFC y CFC, tal como la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) (la combinación CFC-12:HFC-152a en una relación de masa de 73,8:26,2 que se conoce como R-500) en aplicaciones de refrigerante, aerosol y otras aplicaciones.

15 Además, las presentes composiciones también pueden incluir un compatibilizador, tal como propano, con el fin de ayudar a la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Dichos compatibilizadores, incluyendo, propano, butanos y pentanos, están presente preferiblemente en cantidades de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 5 % en peso de la composición.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso como compatibilizador de una composición que comprende al menos un fluoroalqueno, en el que el al menos un fluoroalqueno comprende 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd).
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un fluoroalqueno comprende cis HFCO-1233zd, trans HFCO-1233zd o una combinación de los mismos.
- 10 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el al menos un fluoroalqueno comprende trans HFCO-1233zd.
4. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 99 %, preferiblemente de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 95 % en peso de el al menos un fluoroalqueno.
- 15 5. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de no más de aproximadamente 500 y preferiblemente de no más de aproximadamente 150.
- 20 6. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende además un compatibilizador seleccionado de propanos, butanos o pentanos.