

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 899 763**

(51) Int. Cl.:

**C07C 21/18** (2006.01)  
**C09K 3/30** (2006.01)  
**C09K 5/04** (2006.01)  
**C08J 9/14** (2006.01)  
**A62D 1/00** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2010 PCT/US2010/060404**
- (87) Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11084447**
- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10842517 (4)**
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.09.2021 EP 2513022**

---

(54) Título: **Composiciones de tipo azeótropo de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno**

(30) Prioridad:

**14.12.2010 US 967522**  
**16.12.2009 US 287041 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.03.2022**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**HULSE, RYAN;**  
**SINGH, RAJIV RATNA;**  
**PAONESSA, MARTIN R.;**  
**PHAM, HANG T.;**  
**BOGDAN, MARY y**  
**GITTERE, CLIFF**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 899 763 T3

---

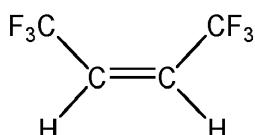
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 tipo azeótropo de cis-1,1,1,4,4-hexafluoro-2-buteno

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones, procedimientos y sistemas de tipo azeótropo que tienen utilidad en numerosas aplicaciones y, en particular, usos para composiciones de tipo azeótropo que consisten esencialmente en agua y cis-1,1,1,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzzm), que tiene la siguiente estructura:

**Antecedentes de la invención**

Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención son parte de una búsqueda continua de la próxima generación de materiales de potencial de calentamiento global bajo. Dichos materiales deben tener un impacto ambiental bajo, como se mide por un potencial de calentamiento global ultra bajo y un potencial de agotamiento del ozono cercano a cero.

El documento WO 2008/134061 A2 divulga agentes de soplado de tipo azeótropo que comprenden Z-HFO-1336mzz y un compuesto seleccionado de formato de metilo, hidrocarburo, HFC, HFO y éster.

Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones tales como agentes de soplado, refrigerantes, agentes de calentamiento, agentes de ciclo de energía, agentes de limpieza, propulsores de aerosoles, agentes de esterilización, lubricantes, extractores de sabor y fragancia, agentes de reducción de la inflamabilidad y agentes de supresión de llama, por nombrar algunos usos preferentes.

**Sumario de la invención**

Los solicitantes han desarrollado composiciones de tipo azeótropo incluyendo como componentes esenciales agua y Z-HFO-1336mzzm.

Cabe señalar que sería común y esperado que un producto designado como Z-HFO-1336mzzm incluya un porcentaje menor, por ejemplo, de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de otros componentes, incluyendo particularmente E-HFO-1336mzzm. Cuando se usa en el presente documento, el término "que consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzzm" pretende incluir generalmente dichas composiciones. Los términos "consiste en" y "que consiste en" como se usan en el presente documento, no incluyen dichos otros componentes. Todas las realizaciones de la invención descritas en el presente documento pueden, si se desea, obtenerse en una forma sustancialmente purificada, de modo que estas realizaciones preferentemente consisten en los componentes reales designados, distintos de impurezas menores (por ejemplo, ppm).

Una realización de la invención es un agente de soplado que consiste esencialmente en la composición de tipo azeótropo divulgada anteriormente.

La composición de tipo azeótropo se puede usar para formar una espuma añadiendo a una composición espumable un agente de soplado que consiste esencialmente en las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención. El agente de soplado puede comprender además una premezcla de un poliol y el agente de soplado, en la que el agente de soplado comprende una composición de tipo azeótropo de la presente invención.

La información proporcionada en esta divulgación permite a una persona experta producir una espuma de celda abierta espumando una composición espumable en presencia de un agente de soplado que consiste esencialmente de la composición de tipo azeótropo de la presente invención. Preferentemente, la espuma de celda cerrada se forma a partir de una composición espumable que comprende además poliuretano, poliisocianurato, poliestireno, polietileno y mezclas de los mismos.

Una realización de la invención es una composición refrigerante que consiste esencialmente en la composición de tipo azeótropo de la presente invención. El refrigerante de la invención se puede usar en un sistema de refrigeración que comprende una composición refrigerante de la presente invención. Otra realización más de la invención es un procedimiento para enfriar un artículo que comprende evaporar una composición refrigerante de la invención en la proximidad del artículo a enfriar.

Otra realización de la invención es un procedimiento para calentar un artículo que comprende condensar una composición refrigerante que comprende, o consiste esencialmente en, una o más de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención en la proximidad del artículo a calentar.

Una realización de la invención es una composición pulverizable que comprende un material a pulverizar y un propelente que comprende, o consiste esencialmente en, una o más de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención.

5 Otra realización más de la invención es un procedimiento para reducir la inflamabilidad de un fluido que comprende añadir una o más de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención a dicho fluido.

Otra realización de la invención es un procedimiento para suprimir una llama que comprende poner en contacto dicha llama con un fluido que comprende una o más de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención. Opcionalmente, este fluido puede incluir además uno o más compuestos de fluorocetona. Un compuesto de fluorocetona preferente es dodecafluoro-2-metilpentan-3-ona. Una fuente de este compuesto es 3M Company bajo la marca Novec 1230.

10 Otra realización más de la invención es un procedimiento para limpiar y/o esterilizar un artículo, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicho artículo para limpiarlo o esterilizarlo con una composición que comprende, o consiste esencialmente en, una o más de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención. Opcionalmente, la composición puede incluir además óxido de etileno.

## 15 De tipo azeótropo

El término de tipo azeótropo se refiere a composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas, es decir, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición líquida original. Por tanto, con la ebullición o la evaporación, la composición líquida cambia, si es que cambia, sólo en un grado mínimo o insignificante. Esto se debe contrastar con las composiciones de tipo no azeótropo en las que, durante la ebullición o la evaporación, la composición líquida cambia en un grado sustancial.

20 Por tanto, el término de tipo azeótropo se pretende que en su sentido amplio incluya tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. A partir de principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por presión, temperatura, composición del líquido y composición del vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en la que la composición líquida y la composición del vapor son iguales en el estado de presión y temperatura. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica están en ebullición constante y no se pueden separar durante un cambio de fase.

25 El término "de tipo azeótropo" se refiere especialmente a una combinación del compuesto Z-HFO-1336mzzm con uno o más compuestos que se comportan sustancialmente como un solo compuesto en la medida en que el vapor en equilibrio sustancial con el líquido tiene sustancialmente la misma concentración de componentes presentes en el líquido.

30 Las composiciones de tipo azeótropo de acuerdo con la presente invención incluyen azeótropos absolutos (composiciones en las que se satisfacen las condiciones azeotrópicas, a una presión particular, en todos los valores de temperatura (hasta la etapa crítica)) o azeótropos limitados (composiciones en las que se satisfacen las condiciones azeotrópicas solo en un determinado intervalo de temperatura a una presión particular). Las composiciones de tipo azeótropo de acuerdo con la presente invención también incluyen homoazeótropos, en los que, a una presión dada, la composición existe en una sola fase líquida, o heteroazeótropos, en los que, a una presión dada, la composición existe como dos o más fases líquidas.

35 Las composiciones de tipo azeótropo de la invención pueden incluir componentes adicionales que no formen nuevos sistemas de tipo azeótropo, o componentes adicionales que no estén en el primer corte de destilación. El primer corte de destilación es el primer corte tomado después de que la columna de destilación muestra un funcionamiento en estado de equilibrio en condiciones de reflujo total. Una forma de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema de tipo azeótropo para quedar fuera de la presente invención es destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones que se esperaría que separaran una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla que contiene el componente adicional no es de tipo azeótropo, el componente adicional se fraccionará de los componentes de tipo azeótropo. Si la mezcla es de tipo azeótropo, se obtendrá una cantidad finita de un primer corte de destilación que contiene todos los componentes de la mezcla que está en ebullición constante o se comporta como una sola sustancia.

40 De esto se deduce que otra característica de las composiciones de tipo azeótropo es que existe una gama de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeótropo o de ebullición constante. Como se usa en el presente documento, "ebullición constante" significa que el punto de ebullición de la composición no varía en no más de aproximadamente  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , preferentemente en no más de aproximadamente  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , más preferentemente en no más de aproximadamente  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , y lo más preferentemente en no más de aproximadamente  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  sobre un cambio de la composición de tipo azeótropo. Se pretende que todas de dichas composiciones estén cubiertas por los términos "de tipo azeótropo" y "ebullición constante". Como ejemplo, es bien conocido que a diferentes presiones, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, al igual que el punto de ebullición de la composición.

Como se describe anteriormente, las composiciones de tipo azeótropo de la invención son de ebullición constante o esencialmente constante. En otras palabras, para estas composiciones de tipo azeótropo, la composición del vapor formado durante la ebullición o la evaporación es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición líquida original. Por tanto, con la ebullición o la evaporación, la composición líquida cambia, si es que cambia, solo en un grado mínimo o insignificante. Esto se debe contrastar con las composiciones de tipo no azeótropo en las que, durante la ebullición o la evaporación, la composición líquida cambia en un grado sustancial.

Por tanto, una composición de tipo azeótropo del componente A y el componente B representa un tipo único de relación, pero con una composición variable dependiendo de la temperatura y/o la presión. De ello se deduce que, para las composiciones de tipo azeótropo, existe una gama de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeótropo. Se pretende que todas de dichas composiciones estén cubiertas por el término de tipo azeótropo como se usa en el presente documento.

Las composiciones de tipo azeótropo preferentes de la presente invención son ambientalmente aceptables y no contribuyen al agotamiento de la capa de ozono estratosférico de la tierra. Los compuestos y composiciones de la presente invención no tienen un potencial de agotamiento del ozono (ODP) sustancial, preferentemente un ODP de no más de aproximadamente 0,5 e incluso más preferentemente un ODP de no más de aproximadamente 0,25, lo más preferentemente un ODP de no más de aproximadamente 0,1; y/o un potencial de calentamiento global (GWP) de no más de aproximadamente 150, e incluso más preferentemente, un GWP de no más de aproximadamente 50. Preferentemente, las composiciones cumplen ambos criterios.

Como se usa en el presente documento, ODP se define en el "Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002" un informe de la World Meteorological Association.

Como se usa en el presente documento, GWP se define en relación con el del dióxido de carbono y durante un horizonte de tiempo de 100 años, y se define en la misma referencia que para el ODP mencionado anteriormente.

#### **Breve descripción del dibujo**

La figura 1 ilustra los factores k de espumas de poliuretano.

#### **25 Descripción detallada de realizaciones preferentes**

Se pueden añadir componentes adicionales para adaptar las propiedades de las composiciones de tipo azeótropo de la invención según sea necesario. A modo de ejemplo, se pueden añadir coadyuvantes de solubilidad en aceite en el caso en el que las composiciones de tipo azeótropo de la invención se usen como refrigerantes. También se pueden añadir estabilizantes y otros materiales para potenciar las propiedades de las composiciones de tipo azeótropo de la invención.

30 La composición de tipo azeótropo consiste esencialmente en de 10 a 40 partes en peso de agua y de 60 a 90 partes en peso de Z-HFO-1336mzzm, e incluso más preferentemente de 15 a 35 partes en peso de agua, y de 65 a 85 partes en peso de Z-HFO-1336mzzm. Las composiciones preferentes de la presente invención se caracterizan por un punto de ebullición de aproximadamente 31,4°C, preferentemente ± 2°C, más preferentemente ± 1°C a 14,5 psia (100 kPa absolutos).

35 Las composiciones de acuerdo con la presente invención, incluyendo las composiciones de tipo azeótropo preferentes, pueden incluir uno o más componentes, tales como aditivos, que pueden no formar nuevas composiciones de tipo azeótropo. Se pueden usar aditivos conocidos en las presentes composiciones para adaptar la composición a un uso particular. También se pueden añadir inhibidores a las presentes composiciones para inhibir la descomposición, reaccionar con productos de descomposición indeseables y/o prevenir la corrosión de superficies metálicas.

40 Típicamente, se puede usar hasta aproximadamente un 2 por ciento de un inhibidor basado en el peso total de la composición de tipo azeótropo.

#### **Aditivos azeótropos**

Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención pueden incluir además cualquiera de una variedad de aditivos opcionales incluyendo estabilizantes, pasivadores metálicos, inhibidores de corrosión y similares.

45 De acuerdo con determinadas realizaciones, las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención comprenden además un estabilizante. Se puede usar cualquiera de una variedad de compuestos adecuados para estabilizar una composición de tipo azeótropo de la presente invención. Los ejemplos de determinados estabilizantes preferentes incluyen composiciones estabilizantes que comprenden al menos una composición fenólica y al menos un epóxido seleccionado del grupo que consiste en epóxidos aromáticos, epóxidos de alquilo, epóxidos de alquenilo y combinaciones de dos o más de los mismos. La mezcla estabilizante puede comprender además nitrometano, óxido de 1,2-butileno y 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano. También se ha descubierto que se pueden usar diversos hidrocarburos terpélicos y alcoholes terpélicos, así como alcoholes minerales, éteres glicólicos, alcoholes y cetonas junto con la mezcla estabilizante identificada anteriormente.

Cualquiera de una variedad de compuestos fenólicos es adecuada para su uso en las presentes composiciones. Aunque los solicitantes no desean vincularse a ninguna teoría de funcionamiento, se cree que los fenoles actúan como antioxidantes de radicales en las composiciones de tipo azeótropo y, de este modo, tienden a aumentar la estabilidad de dichas composiciones. Como se usa en el presente documento, el término compuesto fenólico se refiere generalmente a cualquier fenol sustituido o no sustituido. Los ejemplos de compuestos fenólicos adecuados incluyen fenoles que comprenden uno o más grupos sustituyentes alifáticos cíclicos, de cadena lineal o ramificada, sustituidos o no sustituidos, tales como monofenoles alquilados incluyendo: 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; tocoferol; y similares, hidroquinona e hidroquinonas alquiladas incluyendo: t-butilhidroquinona; otros derivados de hidroquinona; y similares, éteres tioldifenílicos hidroxilados incluyendo: 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol); y similares, alquilidenbisfenoles incluyendo: 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); derivados de 2,2- o 4,4-bifenildioles; 2,2'-metilenbis(4-ethyl-6-terc-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-butilidenbis(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-isopropilidenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenbis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2- o 4,4-bifenildioles incluyendo 2,2'-metilenbis(4-ethyl-6-tercbutilfenol), hidroxitolueno butilado (BHT), bisfenoles que comprenden heteroátomos incluyendo: 2,6-di-terc- $\alpha$ -dimetilamino-p-cresol; 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol); y similares; acilaminofenoles; 2,6-di-terc-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuros incluyendo: sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencilo), sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo) y similares, así como estabilizantes de luz y absorbentes de UV fenólicos.

Determinados fenoles preferentes incluyen monofenoles alquilados tales como tocoferol, BHT, hidroquinonas y similares. Determinados fenoles particularmente preferentes incluyen tocoferol y similares. La mayoría de los fenoles están disponibles comercialmente. En las presentes composiciones se puede usar un solo compuesto fenólico y/o mezclas de dos o más fenoles. Cualquiera de una variedad de epóxidos será adecuado para su uso en las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención. Aunque los solicitantes no desean vincularse a ninguna teoría de funcionamiento, se cree que los epóxidos de la presente invención actúan como antioxidantes de ácido en las composiciones de tipo azeótropo y, de este modo, tienden a aumentar la estabilidad de dichas composiciones. En las presentes composiciones se puede usar un solo epóxido aromático y/o mezclas de dos o más epóxidos aromáticos.

En determinadas otras realizaciones preferentes, el epóxido de alquilo para su uso como antioxidante de ácido en la presente composición comprende éter diglicidílico de polipropilenglicol. Los ejemplos de éter diglicidílico de polipropilenglicol adecuados para su uso en la presente invención incluyen el éter disponible comercialmente de SACHEM, Europa.

Además, en determinadas realizaciones, el epóxido para su uso en la presente invención comprende combinaciones de dos o más sustituyentes aromáticos de alquilo y/o alquenilo. Dichos epóxidos se denominan generalmente "epóxidos multisustituidos". Según determinadas realizaciones preferentes, el estabilizante para su uso en la presente invención comprende una combinación de al menos un compuesto fenólico y al menos un epóxido aromático de alquilo o alquenilo. Los ejemplos de combinaciones adecuadas incluyen estabilizantes que comprenden: tocoferol y éter alilglicidílico, BHT y éter glicidilbutílico, y similares. Determinadas combinaciones particularmente preferentes incluyen estabilizantes que comprenden tocoferol y éter alilglicidílico y similares.

En los estabilizantes preferentes se puede usar cualquier cantidad relativa adecuada del al menos un compuesto fenólico y del al menos un epóxido aromático de alquilo o alquenilo. Por ejemplo, la relación en peso de compuesto(s) fenólico(s) con respecto a epóxido(s) de alquilo aromático(s) o fluorado(s) se puede variar de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1. En determinadas realizaciones preferentes, las relaciones en peso de compuesto(s) fenólico(s) con respecto a epóxido(s) de alquilo aromático(s), multisustituido(s) con alquilo, alquenilo o fluorado(s) es de aproximadamente 30 a aproximadamente 1, más preferentemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 1, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 1, e incluso más preferentemente de aproximadamente 1:1.

### Ejemplos de azeótropos

#### Ejemplo 1 (referencia)

Se cargó una muestra de un 69,4 % en peso de Z-HFO-1336mzzm, 3,1 % en peso de etanol, 7,6 % en peso de volátiles y las restantes fracciones pesadas en una columna de destilación Monel. La columna de destilación es una columna de banda giratoria que funciona a presión atmosférica. El condensador se enfrió usando una solución acuosa de propilenglicol termostatizada.

La columna de destilación se hizo funcionar inicialmente a reflujo completo y se dejó que alcanzara el equilibrio de temperatura y presión en cada una de las condiciones deseadas. Una vez que la columna alcanzó el equilibrio, se tomó una muestra de vapor de la cabeza de la columna de destilación. La parte superior de la columna se muestreó periódicamente a medida que se recogía el destilado. Una vez retirados los volátiles de la columna de destilación, se tomó una muestra. La muestra mostró etanol al 2,0 % en peso en el Z-HFO-1336mzzm. El etanol persistió a través del corte Z-HFO-1336mzzm, lo que indica que se había formado un azeótropo.

**Ejemplo 2 (referencia)**

Se usó un ebullímetro para medir el azeótropo de Z-HFO-1336mzzm y etanol. El ebullímetro consiste en un recipiente de vidrio aislado al vacío que está sellado en la parte inferior y abierto a la atmósfera en la parte superior. La parte superior o parte de condensador del ebullímetro está rodeada de hielo seco para garantizar que todos los vapores se condensen y se dejen fluir de vuelta al ebullímetro. Inicialmente se cargó Z-HFO-1336mzzm en el ebullímetro y se dosificó etanol.

La tabla 1 muestra un mínimo en la temperatura que indica que se ha formado un azeótropo. La temperatura del punto de burbujeo de la mezcla permanece constante, lo que indica que esta mezcla es de tipo azeótropo en una amplia gama de composición.

10 Tabla 1

| Mediciones del ebullímetro de Z-HFO-1336mzzm y etanol a 14,3 psia |                   |          |
|---|-------------------|----------|
| Z-HFO-1336mzzm, % en peso   | Etanol, % en peso | Temp, °C |
| 100,00  | 0,00              | 31,6     |
| 99,59   | 0,41              | 31,3     |
| 97,97   | 2,03              | 31,2     |
| 95,65   | 4,35              | 31,1     |
| 93,43   | 6,57              | 31,1     |
| 89,95   | 10,05             | 31,1     |
| 84,30   | 15,70             | 31,2     |
| 79,32   | 20,68             | 31,3     |
| 74,90   | 25,10             | 31,3     |
| 70,53   | 29,47             | 31,3     |
| 66,64   | 33,36             | 31,4     |
| 63,15   | 36,85             | 31,4     |

**Ejemplo 2 (referencia)**

Se usó un ebullímetro como en el ejemplo 2 para medir el azeótropo de Z-HFO-1336mzzm y metanol. Inicialmente se cargó Z-HFO-1336mzzm en el ebullímetro y se dosificó metanol.

15 La tabla 2 muestra un mínimo en la temperatura que indica que se ha formado un azeótropo. La temperatura del punto de burbujeo de la mezcla permanece constante, lo que indica que esta mezcla es de tipo azeótropo en una amplia gama de composición.

Tabla 2

| Mediciones del ebullímetro de Z-HFO-1336mzzm y metanol a 14,3 psia |                    |          |
|--|--------------------|----------|
| Z-HFO-1336mzzm, % en peso  | Metanol, % en peso | Temp, °C |
| 100,00   | 0,00               | 32,02    |
| 99,59  | 0,41               | 30,81    |
| 98,78  | 1,22               | 29,92    |
| 97,20  | 2,80               | 29,68    |
| 94,19  | 5,81               | 29,66    |
| 91,35  | 8,65               | 29,66    |
| 86,17  | 13,83              | 29,78    |
| 81,55  | 18,45              | 29,80    |
| 77,39  | 22,61              | 29,90    |
| 73,19  | 26,81              | 29,94    |
| 69,43  | 30,57              | 29,99    |
| 66,03  | 33,97              | 30,14    |

| Mediciones del ebullímetro de Z-HFO-1336mzzm y metanol a 14,3 psia |                    |          |
|--|--------------------|----------|
| Z-HFO-1336mzzm, % en peso  | Metanol, % en peso | Temp, °C |
| 62,96  | 37,04              | 30,24    |
| 60,15  | 39,85              | 30,44    |

**Ejemplo 3 (referencia)**

Se usó un ebullímetro como el usado en el ejemplo 2 para medir el azeótropo de Z-HFO-1336mzzm y dodecafluoro-2-metilpentan-3-ona (Novec 1230). Inicialmente se cargó Z-HFO-1336mzzm en el ebullímetro y se dosificó la fluorocetona Novec 1230 (3M Company).

5

La tabla 3 muestra un mínimo en la temperatura que indica que se ha formado un azeótropo. La temperatura del punto de burbujeo de la mezcla permanece constante, lo que indica que esta mezcla es de tipo azeótropo en una amplia gama de composición.

Tabla 3

| Mediciones del ebullímetro de Z-HFO-1336mzzm y Novec 1230 a 14,5 psia |                       |          |
|---|-----------------------|----------|
| Z-HFO-1336mzzm, % en peso   | NOVEC 1230, % en peso | Temp, °C |
| 100,00  | 0,00                  | 32,7     |
| 99,25   | 0,75                  | 32,6     |
| 97,77   | 2,23                  | 32,4     |
| 94,95   | 5,05                  | 32,2     |
| 89,78   | 10,22                 | 32,0     |
| 82,99   | 17,01                 | 32,0     |
| 75,39   | 24,61                 | 32,1     |
| 69,06   | 30,94                 | 32,1     |
| 63,72   | 36,28                 | 32,2     |
| 58,61   | 41,39                 | 32,4     |
| 54,27   | 45,73                 | 32,5     |
| 50,52   | 49,48                 | 32,7     |
| 47,26   | 52,74                 | 32,8     |
| 44,39   | 55,61                 | 33,0     |

10

**Ejemplo 4 (referencia)**

También se ha descubierto que el compuesto E-HCFO-1233zd (trans-1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno) forma una composición de tipo azeótropo con Z-HFO-1336mzzm. Como se muestra a continuación en la tabla 4, se ha descubierto que las propiedades de tipo azeótropo de esta composición continúan hasta aproximadamente el 10 % en peso de Z-HFO-1336mzzm. Estas composiciones son especialmente útiles para aplicaciones de espuma por pulverización.

15

Tabla 4

| Mediciones del ebullímetro de Z-HFO-1336mzzm y E-HCFO-1233zd a 14,5 psia |                        |            |
|--|------------------------|------------|
| Estudio de ebullímetro de 1233zd (E)/1336mzzm (Z)                        |                        |            |
| % en peso 1233zd (E)   | % en peso 1336mzzm (Z) | Temp. (°C) |
| 100,00   | 0,00                   | 17,70      |
| 99,60  | 0,40                   | 17,70      |
| 98,82  | 1,18                   | 17,73      |
| 97,28  | 2,72                   | 17,75      |
| 95,79  | 4,21                   | 17,81      |
| 92,95  | 7,05                   | 17,89      |

| Mediciones del ebullímetro de Z-HFO-1336mzzm y E-HCFO-1233zd a 14,5 psia |                        |            |
|--|------------------------|------------|
| Estudio de ebullímetro de 1233zd (E)/1336mzzm (Z)                        |                        |            |
| % en peso 1233zd (E)   | % en peso 1336mzzm (Z) | Temp. (°C) |
| 87,74  | 12,26                  | 18,02      |
| 83,64  | 16,36                  | 18,18      |
| 79,39  | 20,61                  | 18,37      |
| 75,56  | 24,44                  | 18,56      |
| 72,08  | 27,92                  | 18,76      |
| 68,91  | 31,09                  | 18,98      |
| 65,66  | 34,34                  | 19,18      |
| 62,70  | 37,30                  | 19,36      |
| 59,99  | 40,01                  | 19,54      |
| 57,88  | 42,12                  | 19,58      |
| 42,93  | 57,07                  | 20,90      |
| 35,54  | 64,46                  | 21,81      |
| 25,80  | 74,20                  | 23,22      |
| 15,66  | 84,34                  | 25,13      |
| 4,67   | 95,33                  | 30,44      |
| 0,18   | 99,82                  | 32,79      |
| 0,00   | 100,00                 | 32,81      |

**Ejemplo 5**

Se usó un ebullímetro como en el ejemplo 2 para medir el azeótropo de Z-HFO-1336mzzm y agua. Inicialmente se cargó Z-HFO-1336mzzm en el ebullímetro y se dosificó agua. La tabla 5 muestra un mínimo en la temperatura que indica que se ha formado un azeótropo. La temperatura del punto de burbujeo de la mezcla permanece constante, lo que indica que esta mezcla es de tipo azeótropo en una amplia gama de composición.

Tabla 5

| Mediciones del ebullímetro de Z-HFO-1336mzzm y agua a 14,5 psia |                 |           |
|---|-----------------|-----------|
| Z-HFO-1336mzzm, % en peso                                       | Aqua, % en peso | Temp., °C |
| 100,0   | 0,0             | 32,4      |
| 99,4  | 0,6             | 32,3      |
| 98,2  | 1,8             | 32,0      |
| 97,1  | 2,9             | 31,8      |
| 96,0  | 4,0             | 31,7      |
| 93,9  | 6,1             | 31,5      |
| 89,8  | 10,2            | 31,4      |
| 82,8  | 17,2            | 31,4      |
| 76,7  | 23,3            | 31,4      |
| 71,5  | 28,5            | 31,4      |
| 66,9  | 33,1            | 31,4      |
| 62,9  | 37,1            | 31,4      |
| 59,4  | 40,6            | 31,4      |

### **Usos de las composiciones de tipo azeótropo**

Como se describe anteriormente, cualquiera de las composiciones de tipo azeótropo de la invención se puede usar en una amplia variedad de aplicaciones como sustitutos de CFC y de composiciones que contienen los HCFC menos deseables.

5 Específicamente, las composiciones de tipo azeótropo que consisten esencialmente en Z-HFO-1336mzzm y agua son útiles como agentes de soplado, refrigerantes, agentes de calentamiento, agentes de ciclo de energía, agentes de limpieza, propulsores de aerosoles, agentes de esterilización, lubricantes, extractores de sabor y fragancia, agentes de reducción de la inflamabilidad y agentes de supresión de llama, por nombrar algunos usos preferentes. Cada uno de estos usos se analizará con mayor detalle a continuación.

#### **10 Agentes de soplado**

Una realización de la presente invención se refiere a un agente de soplado que consiste esencialmente en las composiciones de tipo azeótropo de la invención. En otras realizaciones, el agente de soplado se puede usar en composiciones espumables, y preferentemente composiciones de espuma de poliuretano y poliisocianurato, y procedimientos para preparar espumas. En dichas realizaciones de espuma, las composiciones de tipo azeótropo se incluyen como un agente de soplado en una composición espumable, composición que preferentemente incluye uno o más componentes adicionales que pueden reaccionar y formar espuma en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura celular, como es bien conocido en la técnica.

20 Los presentes procedimientos comprenden preferentemente proporcionar dicha composición espumable y hacerla reaccionar en condiciones eficaces para obtener una espuma, y preferentemente una espuma de celda cerrada. La invención también se refiere a espuma, y preferentemente espuma de celda cerrada, preparada a partir de una formulación de espuma polimérica que contiene un agente de soplado que comprende una composición de tipo azeótropo de la invención.

En determinadas realizaciones, son preferentes uno o más de los siguientes isómeros de HFC para su uso como agentes de cosoplado en las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención:

- 25        1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125)
- 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)
- 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)
- 1,1-difluoroetano (HFC-152a)
- 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea)
- 30        1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y
- 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc).

35 La cantidad relativa de cualquiera de los agentes de cosoplado adicionales indicados anteriormente, así como cualquier componente adicional que se puede incluir en las presentes composiciones de tipo azeótropo, puede variar ampliamente dentro del amplio alcance general de la presente invención de acuerdo con la aplicación particular para la composición, y todas de dichas cantidades relativas se consideran dentro del alcance de la misma.

#### **Espumas**

40 Los agentes de soplado se pueden usar para producir espumas, incluyendo, pero sin limitarse a, espuma de celda cerrada, espuma de celda abierta, espuma rígida, espuma flexible, piel integral y similares, preparadas a partir de una formulación de espuma de polímero que contiene un agente de soplado que consiste esencialmente en la composición de tipo azeótropo. Los solicitantes han descubierto que una ventaja de las espumas, y particularmente las espumas termoendurecibles tales como espumas de poliuretano, de acuerdo con la presente invención, es la capacidad de lograr, preferentemente en relación con las realizaciones de espumas termoendurecibles, un rendimiento térmico excepcional, tal como se puede medir mediante el factor k o lambda, particular y preferentemente en condiciones de baja temperatura, como se muestra en la figura 1.

45 Aunque se contempla que las presentes espumas, particularmente las espumas termoendurecibles de la presente invención, se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones, en determinadas realizaciones preferentes la presente invención comprende espumas para electrodomésticos de acuerdo con la presente invención, incluyendo espumas para frigoríficos, espumas para congeladores, espumas para frigoríficos/congeladores, espumas para paneles y otras aplicaciones de fabricación en frío o criogénicas.

Las espumas preparadas de acuerdo con la presente invención, en determinadas realizaciones preferentes, proporcionan uno o más rasgos, características y/o propiedades excepcionales, incluyendo: propiedades de eficiencia de aislamiento térmico (particularmente para espumas termoendurecibles), estabilidad dimensional, resistencia a la compresión, envejecimiento del aislamiento térmico, todas además del potencial de agotamiento del ozono bajo potencial de calentamiento global bajo asociados con muchos de los agentes de soplado preferentes de la presente invención.

En determinadas realizaciones altamente preferentes, la presente invención proporciona espuma termoestable, incluyendo dicha espuma formada en artículos de espuma, que presentan una conductividad térmica mejorada con respecto a espumas fabricadas con el mismo agente de soplado (o un agente de soplado de uso común HFC-245fa) en la misma cantidad, pero sin la composición de tipo azeótropo de la presente invención.

10 Cualquiera de los procedimientos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en Polyurethanes Chemistry and Technology, volúmenes I y II, Saunders y Frisch, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, N.Y. se puede usar o adaptar para su uso de acuerdo con las realizaciones de espuma de la presente invención. En general, dichos procedimientos preferentes comprenden preparar espumas de poliuretano o poliisocianurato combinando un isocianato, un poliol o una mezcla de polioles, un agente de soplado o mezcla de agentes de soplado que comprenden una o más de las presentes composiciones, y otros materiales tales como catalizadores, así como tensioactivos y, opcionalmente, retardantes de llama, colorantes u otros aditivos.

15 En muchas aplicaciones, es conveniente proporcionar los componentes para espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Lo más típicamente, la formulación de espuma se premezcla en dos componentes. El isocianato y opcionalmente determinados tensioactivos y agentes de soplado comprenden el primer componente, comúnmente denominado componente A. El poliol o mezcla de poliol, tensioactivo, catalizadores, agentes de soplado, retardante de llama y otros componentes reactivos con isocianato comprenden el segundo componente, comúnmente denominado componente B. En consecuencia, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente juntando los componentes secundarios A y B, ya sea mediante mezcla manual para preparaciones pequeñas y, preferentemente, técnicas de mezcla mecánica para formar bloques, losas, laminados, paneles de vertido en el lugar y otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, espumas y similares. Opcionalmente, se pueden añadir otros ingredientes tales como retardantes de fuego, colorantes, agentes de soplado auxiliares e incluso otros polioles como una tercera corriente al cabezal de mezcla o al sitio de reacción. Sin embargo, lo más conveniente es que todos se incorporen en un componente B como se describe anteriormente.

20 25 30 También es posible producir espumas termoplásticas usando las composiciones de tipo azeótropo de la invención. Por ejemplo, las formulaciones de isocianurato y poliuretanos de espuma convencionales se pueden combinar con las composiciones de tipo azeótropo de manera convencional para producir espumas rígidas.

35 40 45 50 55 También se pueden incorporar a la mezcla de agente de soplado agentes dispersantes, estabilizantes de celda y tensioactivos. Se añaden tensioactivos, lo más notablemente aceites de silicona, para que sirvan como estabilizantes de celda. Algunos materiales representativos se venden bajo los nombres de DC-193, B-8404 y L-5340 que son, generalmente, copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxialquileno tales como los divulgados en las patentes de EE. UU. n.ºs 2.834.748, 2.917.480 y 2.846.458. Otros aditivos opcionales para la mezcla de agente de soplado pueden incluir retardantes de llama tales como tri(2-cloroetil)fosfato, tri(2-cloropropil)fosfato, tri(2,3-dibromopropil)-fosfato, tri(1,3-dicloropropil)fosfato, fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, polícloruro de vinilo) y similares.

55 En general, la cantidad de agente de soplado presente en la mezcla mezclada usada para formar la composición espumable de la presente invención viene dictada por las densidades de espuma deseadas de los productos de espumas de poliuretano o poliisocianurato finales. Las espumas de poliuretano producidas pueden variar en densidad de aproximadamente 0,5 libras por pie cúbico a aproximadamente 40 libras por pie cúbico, preferentemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20,0 libras por pie cúbico, y lo más preferentemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6,0 libras por pie cúbico para espumas de poliuretano rígidas y de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 4,0 libras por pie cúbico para espumas flexibles. La densidad obtenida es función de diversos factores, incluyendo la cantidad de agente de soplado, o mezcla de agente de soplado, presente en los componentes A y/o B, o que se añade en el momento en que se prepara la espuma.

#### **Ejemplo de agente de soplado y espuma (referencia)**

50 55 Este ejemplo demuestra el rendimiento de agentes de soplado que comprenden Z-HFO-1336mzzm y alcoholes usados en relación con la preparación de espumas de poliuretano. Se prepararon tres agentes de soplado separados para este ejemplo. El primer agente de soplado es HFC-245fa. El segundo agente espumante es Z-HFO-1336mzzm. El tercer agente de soplado comprende una composición de tipo azeótropo que comprende Z-HFO-1336mzzm en una concentración de aproximadamente el 98 por ciento en peso del agente de soplado total y etanol en una concentración de aproximadamente el 2 por ciento en peso del agente de soplado total.

En cada sistema, el agente de soplado se añadió sustancialmente en la misma concentración molar a la mezcla de poliol. A continuación, se formaron espumas usando cada agente de soplado y se midieron los factores k de las espumas. La formulación usada está contenida en la tabla 6 a continuación. Las espumas se prepararon con un tiempo

de vertido de 3 segundos y un tiempo de mezcla de 8 segundos. Las temperaturas de la materia prima fueron 50°F poliol/70°F MDI.

Tabla 6 - Composición del lote maestro de poliol

| Componente                        | php    |
|-----------------------------------|--------|
| Poliéter poliol de Manich, OH 470 | 80,00  |
| Poliéster poliol aromático        | 70,00  |
| Dietilenglicol                    | 10,00  |
| Tensioactivo de silicona          | 2,00   |
| Dimetiletanolamina                | 3,20   |
| Éster de fosfato clorado neutro   | 20,00  |
| Agua                              | 2,00   |
| Total                             | 187,20 |
| Moles de agente de soplado        | 0,698  |
| Índice                            | 110    |

- 5 La tabla 7 a continuación y la figura 1 ilustran el rendimiento del factor k de los tres agentes de soplado.

Tabla 7 - Factores k de espumas de poliuretano

| 245fa           |                   | Z-HFO-1336mzzm  |                   | Z-HFO-1336mzzm + 2 % en peso de etanol |                   |
|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|--|-------------------|
| Temperatura, °F | k, BTU/h pies² °F | Temperatura, °F | k, BTU/h pies² °F | Temperatura, °F                        | k, BTU/h pies² °F |
| 40              | 0,132             | 40              | 0,137             | 40                                     | 0,135             |
| 75              | 0,147             | 75              | 0,146             | 75                                     | 0,145             |
| 110             | 0,164             | 110             | 0,162             | 110                                    | 0,161             |

Un resultado inesperado ilustrado por este ejemplo es el factor k a baja temperatura mejorado de la mezcla del 98 % en peso de Z-HFO-1336mzzm y 2 % en peso de etanol sobre el del agente de soplado Z-HFO-1336mzzm puro.

## 10 Espumas de pulverización (Referencia)

En un ejemplo de espuma de pulverización, se descubrió sorprendentemente que había un efecto positivo significativo e imprevisto sobre la conductividad térmica de la espuma mediante el uso de una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en el 4 % en peso de Z-HFO-1336mzzm y 96 % en peso 1233zd(E). Las espumas preparadas con esta composición de agente de soplado envejecieron más lentamente en todos los intervalos de temperatura y tenían mejores propiedades de conductividad térmica que las espumas preparadas con un agente de soplado que contenía solo 1233zd(E).

## Procedimientos y sistemas

La composición de tipo azeótropo de la invención también es útil en conexión con numerosos procedimientos y sistemas, incluyendo como fluidos de transferencia de calor en procedimientos y sistemas para transferir calor, tales como refrigerantes usados en sistemas de refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor. Las presentes composiciones de tipo azeótropo también son ventajosas para su uso en sistemas y procedimientos de generación de aerosoles, que preferentemente comprenden o consisten en el propelador de aerosol en dichos sistemas y procedimientos. Los procedimientos de formación de espumas y los procedimientos de extinción y supresión de fuego también se incluyen en determinados aspectos de la presente invención. La presente invención también proporciona en determinados aspectos procedimientos para eliminar residuos de artículos en los que las presentes composiciones de tipo azeótropo se usan como composiciones de disolvente en dichos procedimientos y sistemas.

## Procedimientos de transferencia de calor

Los procedimientos de transferencia de calor preferentes generalmente comprenden proporcionar una composición de tipo azeótropo de la presente invención y hacer que se transfiera calor hacia o desde la composición cambiando la fase de la composición. Por ejemplo, los presentes procedimientos proporcionan refrigeración absorbiendo calor de

un fluido o artículo, preferentemente evaporando la presente composición refrigerante en la proximidad del cuerpo o fluido a enfriar para producir vapor que comprende la presente composición.

Preferentemente, los procedimientos incluyen la etapa adicional de comprimir el vapor refrigerante, normalmente con un compresor o equipo similar para producir vapor de la presente composición a una presión relativamente elevada.

- 5 Generalmente, la etapa de comprimir el vapor da como resultado la adición de calor al vapor, provocando así un aumento en la temperatura del vapor de presión relativamente alta. Preferentemente, los presentes procedimientos incluyen eliminar de este vapor de alta presión y temperatura relativamente alta al menos una parte del calor añadido por las etapas de evaporación y compresión. La etapa de eliminación de calor incluye preferentemente condensar el vapor de alta presión y alta temperatura mientras el vapor está en una condición de presión relativamente alta para producir un líquido a presión relativamente alta que comprende una composición de la presente invención. A continuación, este líquido a relativamente alta preferentemente experimenta una reducción nominalmente isoentálpica en la presión para producir un líquido a baja presión y temperatura relativamente baja. En dichas realizaciones, es este líquido refrigerante a temperatura reducida el que a continuación se vaporiza mediante el calor transferido desde el cuerpo o fluido a enfriar.
- 10
- 15 En otra realización del proceso de la invención, las composiciones de tipo azeótropo de la invención se pueden usar en un procedimiento para producir calentamiento que comprende condensar una composición refrigerante que comprende, o consiste esencialmente en, las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención, en la proximidad de un líquido o cuerpo a calentar. Dichos procedimientos, como se menciona anteriormente, con frecuencia son ciclos inversos al ciclo de refrigeración descrito anteriormente.

## 20 Composiciones refrigerantes

Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención son adaptables para su uso en conexión con sistemas y dispositivos de aire acondicionado de automóviles, sistemas y dispositivos de refrigeración comercial, enfriadores, refrigeradores y congeladores residenciales, sistemas de aire acondicionado generales, bombas de calor y similares.

- 25 Muchos sistemas de refrigeración existentes están actualmente adaptados para su uso en conexión con refrigerantes existentes, y se cree que las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención son adaptables para su uso en muchos de dichos sistemas, con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención pueden proporcionar una ventaja como reemplazo en sistemas, que actualmente se basan en refrigerantes que tienen una capacidad relativamente alta. Además, en realizaciones donde se desea usar una composición refrigerante de menor capacidad de la presente invención, por razones de eficiencia, por ejemplo, para reemplazar un refrigerante de mayor capacidad, dichas realizaciones de las presentes composiciones proporcionan una ventaja potencial.
- 30
- 35

Por tanto, en determinadas realizaciones es preferente usar composiciones de tipo azeótropo que comprenden, o consisten esencialmente en, Z-HFO-1336mzzm y uno o más alcoholes, como reemplazo de refrigerantes existentes, tales como HCFC-123 o HFC-134a. En determinadas aplicaciones, los refrigerantes de la presente invención permiten potencialmente el uso beneficioso de compresores de mayor desplazamiento, dando como resultado de este modo una mejor eficiencia energética que otros refrigerantes, tales como HCFC-123 o HFC-134a. Por lo tanto, las composiciones refrigerantes de la presente invención proporcionan la posibilidad de lograr una ventaja competitiva sobre una base energética para aplicaciones de reemplazo de refrigerante.

- 40 Aunque se contempla que las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención pueden incluir los componentes en cantidades que varían ampliamente, generalmente es preferente que las composiciones refrigerantes de la presente invención comprendan, o consistan esencialmente en, Z-HFO-1336mzzm, en una cantidad que es al menos aproximadamente el 50 % en peso, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 70 % en peso de la composición.

## Uso del ciclo de potencia

- 45 Los sistemas de ciclo Rankine son conocidos por ser un medio simple y fiable para convertir la energía térmica en energía mecánica del eje. Los fluidos de trabajo orgánicos son útiles en lugar de agua/vapor cuando se encuentra energía térmica de bajo grado. Los sistemas de agua/vapor que funcionan con energía térmica de bajo grado (típicamente 400°F y menos) tendrán asociados altos volúmenes y bajas presiones. Para mantener el tamaño del sistema pequeño y la eficiencia alta, se emplean fluidos de trabajo orgánicos con puntos de ebullición cercanos a la temperatura ambiente. Dichos fluidos tendrían mayores densidades de gas, dando lugar a una mayor capacidad y propiedades de transporte y transferencia de calor favorables, dando lugar a una mayor eficiencia en comparación con el agua a bajas temperaturas de funcionamiento. En entornos industriales, existen más oportunidades de uso de fluidos de trabajo inflamables tales como tolueno y pentano, particularmente cuando el entorno industrial tiene grandes cantidades de inflamables en el lugar en procesos o almacenamiento. Para los casos donde el riesgo asociado con el uso de un fluido de trabajo inflamable no es aceptable, tal como la generación de potencia en áreas pobladas o cerca de edificios, se usaron otros fluidos tales como CFC-113 y CFC-11. Aunque estos materiales no eran inflamables, representaban un riesgo para el entorno debido a su potencial de agotamiento del ozono. Idealmente, el fluido de
- 50
- 55

trabajo orgánico debería ser ambientalmente aceptable, no inflamable, de bajo orden de toxicidad y funcionar a presiones positivas.

Como se usa en el presente documento, el término "no inflamable" se refiere a compuestos y composiciones de la presente invención que no presentan un punto de inflamación como se mide mediante uno de los procedimientos de punto de inflamación estándar, por ejemplo, ASTM-1310-86 "Punto de inflamación de líquidos por aparato de copa abierta".

Los sistemas de ciclo Rankine orgánicos se usan a menudo para recuperar el calor residual de los procesos industriales. En aplicaciones de calor y energía (cogeneración) combinadas, el calor residual de la combustión del combustible usado para impulsar el motor principal de un grupo electrógeno se recupera y se usa para producir agua caliente para la calefacción de edificios, por ejemplo, o para suministrar calor para hacer funcionar un enfriador de absorción para proporcionar refrigeración. En algunos casos, la demanda de agua caliente es pequeña o no existe. El caso más difícil es cuando el requisito térmico es variable y la adaptación de la carga se vuelve difícil, lo que confunde el funcionamiento eficiente del sistema de calor y energía combinado. En dicho caso, es más útil convertir el calor residual en potencia del eje usando un sistema de ciclo orgánico Rankine. La potencia del eje se puede usar para hacer funcionar bombas, por ejemplo, o se puede usar para generar electricidad. Al usar este enfoque, la eficiencia general del sistema es mayor y la utilización de combustible es mayor. Las emisiones al aire de la quema de combustible se pueden reducir ya que se puede generar más energía eléctrica con la misma cantidad de gasto de combustible.

El proceso que produce calor residual es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en celdas de combustible, motores de combustión interna, motores de compresión interna, motores de combustión externa y turbinas. Se pueden encontrar otras fuentes de calor residual en asociación con operaciones en refinerías de petróleo, plantas petroquímicas, oleoductos y gasoductos, industria química, edificios comerciales, hoteles, centros comerciales, supermercados, panaderías, industrias de procesamiento de alimentos, restaurantes, hornos de curado de pintura, fabricación de muebles, moldeadores de plásticos, hornos de cemento, hornos de madera (secado), operaciones de calcinación, industria del acero, industria del vidrio, fundiciones, fusión, aire acondicionado, refrigeración y calefacción central. Véase la patente de EE. UU. n.º 7.428.816.

Una realización específica de un uso de ciclo de potencia de este compuesto es un proceso para recuperar el calor residual en un sistema de ciclo Rankine orgánico en el que el fluido de trabajo es una composición de tipo azeótropo que comprende, o consiste esencialmente en, Z-HFO-1336mzzm y uno o más alcoholes, preferentemente metanol o etanol.

#### **Ejemplo de ciclo de potencia**

Este ejemplo demuestra el uso de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención para su uso como composición de ciclo de potencia Rankine.

Siguiendo el procedimiento descrito en Smith, J. M. *et al.*, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; McGraw-Hill (1996)), se puede comparar la eficacia de diversos fluidos de trabajo en un ciclo de Rankine orgánico. Las condiciones usadas en los cálculos del ciclo orgánico Rankine en este ejemplo son una eficiencia de la bomba del 75 %, una eficiencia del expulsor del 80 %, una temperatura de la caldera de 190°C, una temperatura del condensador de 45°C y 1000 W de calor suministrado a la caldera. El rendimiento de una mezcla del 95:5 % en peso de Z-HFO-1336mzzm:metanol se compara con el fluido comercialmente HFC-245fa (disponible de Honeywell). La eficiencia térmica de HFC-245fa y 95:5 % en peso de mezcla de Z-HFO-1336mzzm:metanol en las condiciones especificadas es de 0,142 y 0,158, respectivamente. Esto muestra que una mezcla del 95:5 % en peso de Z-HFO-1336mzzm:metanol funcionaría mejor que HFC-245fa en un ciclo de potencia.

#### **Limpieza y eliminación de contaminantes**

La presente invención también proporciona procedimientos para eliminar contaminantes de un producto, parte, componente, sustrato o cualquier otro artículo o parte del mismo aplicando al artículo una composición de tipo azeótropo de la presente invención. Por motivos de conveniencia, el término "artículo" se usa en el presente documento para referirse a todos estos productos, partes, componentes, sustratos y similares y además se pretende que se refiera a cualquier superficie o parte de la misma. Además, el término "contaminante" se pretende que se refiera a cualquier material o sustancia no deseada presente en el artículo, incluso si dicha sustancia se coloca en el artículo intencionadamente. Por ejemplo, en la fabricación de dispositivos semiconductores es común depositar un material fotorresistente sobre un sustrato para formar una máscara para la operación de grabado y posteriormente eliminar el material fotorresistente del sustrato. El término "contaminante", como se usa en el presente documento, pretende cubrir y englobar dicho material fotorresistente.

Los procedimientos preferentes de la presente invención comprenden aplicar la presente composición al artículo. Aunque se contempla que técnicas de limpieza numerosas y variadas pueden emplear las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención con buena ventaja, se considera que es particularmente ventajoso el uso de las presentes composiciones en relación con técnicas de limpieza supercrítica. La limpieza supercrítica se divulga en la patente de EE. UU. n.º 6.589.355.

Para aplicaciones de limpieza supercrítica, en determinadas realizaciones es preferente incluir en las presentes composiciones de limpieza, además de la composición de tipo azeótropo de la presente invención, otro componente, tal como CO<sub>2</sub> y otros componentes adicionales conocidos por su uso en conexión con aplicaciones de limpieza supercrítica.

5 También puede ser posible y deseable en determinadas realizaciones el uso de las presentes composiciones de limpieza en conexión con procedimientos de limpieza con disolventes y desengrasantes con vapor subcríticos particulares.

Otra realización de limpieza de la invención comprende la eliminación de contaminantes de los sistemas de compresión de vapor y sus componentes auxiliares cuando estos sistemas se fabrican y se les da servicio. Como se usa en el presente documento, el término "contaminantes" se refiere a fluidos de procesamiento, lubricantes, partículas, lodos y/u otros materiales que se usan en la fabricación de estos sistemas o se generan durante su uso.

10 En general, estos contaminantes comprenden compuestos tales como alquilbencenos, aceites minerales, ésteres, polialquilenglicoles, poliviniléteres y otros compuestos que están hechos principalmente de carbono, hidrógeno y oxígeno. Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención serán útiles para este propósito.

#### **Ejemplo de composición de limpieza (referencia)**

15 Este ejemplo demuestra el uso de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención para su uso como composición limpiadora.

Se preparan composiciones de tipo azeótropo que contienen el 95 % en peso de Z-HFO-1336mzzm con aproximadamente el 5 % en peso de etanol. Se ensucian varias muestras de acero inoxidable con aceite mineral, flujo de resina u otros contaminantes. A continuación, estas muestras se sumergen en la mezcla de disolventes. La mezcla podría eliminar los aceites en un corto período de tiempo. Las muestras se observan visualmente para verificar su 20 limpieza. Se esperan resultados similares con las otras mezclas. También se esperan resultados similares con aceite de silicona.

#### **Propelentes para composiciones pulverizables**

En otra realización, las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención se pueden usar como propulsores 25 en composiciones pulverizables, solas o bien en combinación con propulsores conocidos. La composición propulsora comprende, más preferentemente consiste esencialmente en, e incluso más preferentemente, consiste en las composiciones de tipo azeótropo de la invención. El ingrediente activo a pulverizar junto con ingredientes inertes, disolventes y otros materiales también puede estar presente en la mezcla pulverizable. Preferentemente, la composición pulverizable es un aerosol. Los materiales activos adecuados a pulverizar incluyen, sin limitación, lubricantes, insecticidas, limpiadores, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes y lacas para el 30 cabello, agentes abrillantadores, así como materiales medicinales tales como agentes refrescantes para la piel (tratamiento de quemaduras solares), anestésicos tópicos y medicamentos antiasmáticos.

La composición pulverizable incluye un material a pulverizar y un propulsor que incluye las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención. También pueden estar presentes en la mezcla pulverizable ingredientes inertes, disolventes y otros materiales. Preferentemente, la composición pulverizable es un aerosol. Los materiales adecuados 35 para pulverizar incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, lacas para el cabello, limpiadores y agentes abrillantadores, así como materiales medicinales tales como medicamentos antiasmáticos y antihalitosis.

#### **Esterilización**

Muchos artículos, dispositivos y materiales, particularmente para su uso en el campo médico, se deben esterilizar 40 antes de su uso por razones de salud y seguridad, tales como la salud y seguridad de los pacientes y el personal del hospital. La presente invención proporciona procedimientos de esterilización que comprenden poner en contacto los artículos, dispositivos o material a esterilizar con una composición de tipo azeótropo de la presente invención y, opcionalmente, en combinación con uno o más agentes de esterilización adicionales.

Aunque son conocidos en la técnica muchos agentes de esterilización y se considera que son adaptables para su uso en 45 conexión con la presente invención, en determinadas realizaciones preferentes, el agente de esterilización comprende óxido de etileno, formaldehído, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro, ozono y combinaciones de estos. En determinadas realizaciones, el óxido de etileno es el agente de esterilización preferente. Los expertos en la técnica, en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento, podrán determinar fácilmente las proporciones relativas de agente de esterilización y el/los presente(s) compuesto(s) a usar en conexión con las presentes composiciones y procedimientos de esterilización, y todos de dichos intervalos están dentro del amplio alcance del de las mismas.

Como es conocido por los expertos en la técnica, determinados agentes de esterilización, tales como óxido de etileno, son componentes extremadamente inflamables, y el/los compuesto(s) de acuerdo con la presente invención se incluye(n) 50 en las presentes composiciones en cantidades eficaces, junto con otros componentes presentes en la composición, para reducir la inflamabilidad de la composición de esterilización a niveles aceptables. Los procedimientos de esterilización de la presente invención pueden ser a alta o baja temperatura, la esterilización de la presente invención implica el uso de un compuesto o composición de la presente invención a una temperatura de desde aproximadamente 250°F a

aproximadamente 270°F, preferentemente en una cámara sustancialmente sellada. El proceso se puede completar normalmente en menos de unas dos horas. Sin embargo, algunos artículos, tales como artículos de plástico y componentes eléctricos, no pueden soportar dichas altas y requieren esterilización a baja temperatura.

#### **Ejemplos de esterilización**

5 En los procedimientos de esterilización a baja temperatura, el artículo a esterilizar se expone a un fluido que comprende una composición de la presente invención a una temperatura de desde aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 200°F, más preferentemente a una temperatura de desde aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 100°F.

10 La esterilización a baja temperatura de la presente invención es preferentemente al menos un proceso de dos etapas realizado en una cámara sustancialmente sellada, preferentemente hermética al aire. En la primera etapa (la etapa de esterilización), los artículos que se han limpiado y envuelto en bolsas permeables al gas se colocan en la cámara.

15 A continuación, el aire se evaca de la cámara haciendo un vacío y quizás desplazando el aire con vapor. En determinadas realizaciones, es preferente injectar vapor en la cámara para lograr una humedad relativa que varíe preferentemente de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 %. Dichas humedades pueden maximizar la eficacia de esterilización del esterilizante, que se introduce en la cámara después de que se alcance la humedad relativa deseada. Después de un período de tiempo suficiente para que el esterilizante penetre en la envoltura y alcance los intersticios del artículo, el esterilizante y el vapor se evacuan de la cámara.

20 En la segunda etapa preferente del proceso (la etapa de aireación), los artículos se airean para eliminar los residuos esterilizantes. La eliminación de dichos residuos es particularmente importante en el caso de esterilizantes tóxicos, aunque es opcional en aquellos casos en los que se usan los compuestos sustancialmente no tóxicos de la presente invención. Los procesos de aireación típicos incluyen lavados con aire, aireación continua y una combinación de los dos. Un lavado de aire es un proceso por lotes y normalmente comprende evacuar la cámara durante un período relativamente corto, por ejemplo, 12 minutos, y a continuación introducir aire a presión atmosférica o mayor en la cámara.

25 Como se usa en el presente documento, el término "no tóxico" se refiere a compuestos y composiciones de la presente invención que tienen un nivel de toxicidad aguda sustancialmente menor que, y preferentemente al menos aproximadamente el 30 por ciento relativo menor que, el nivel de toxicidad de HFO-1223xd, como se mide por el procedimiento publicado en Anesthesiology, vol. 14, págs. 466-472, 1953.

30 Este ciclo se repite cualquier número de veces hasta que se logre la eliminación deseada de esterilizante. La aireación continua implica típicamente introducir aire a través de una entrada en un lado de la cámara y a continuación sacarlo a través de una salida en el otro lado de la cámara aplicando un ligero vacío a la salida. Con frecuencia, los dos enfoques se combinan. Por ejemplo, un enfoque común implica realizar lavados con aire y a continuación un ciclo de aireación.

#### **Lubricantes**

35 En determinadas realizaciones preferentes, las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención pueden comprender además un lubricante. Se puede usar cualquiera de una variedad de lubricantes convencionales en las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención. Un requisito importante para el lubricante es que, cuando se usa en un sistema refrigerante, debe haber suficiente lubricante volviendo al compresor del sistema de modo que el compresor esté lubricado. Por tanto, la idoneidad de un lubricante para cualquier sistema dado se determina en parte por las características de refrigerante/lubricante y en parte por las características del sistema en el que se pretende usar.

40 Los ejemplos de lubricantes adecuados incluyen aceite mineral, alquilbencenos, ésteres de poliol, incluyendo polialquilenglicoles, aceite PAG y similares. El aceite mineral, que comprende aceite de parafina o aceite nafténico, está disponible comercialmente. Los aceites minerales disponibles comercialmente incluyen Witco LP 250 (marca registrada) de Witco, Zerol 300 (marca registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco y Calumet R015 de Calumet. Los lubricantes de alquilbenceno disponibles comercialmente incluyen Zerol 150 (marca registrada). Los ésteres disponibles comercialmente incluyen dipelargonato de neopentilglicol que está disponible como Emery 2917 (marca registrada) y Hatcol 2370 (marca registrada). Otros ésteres útiles incluyen ésteres de fosfato, ésteres de ácido dibásico y fluoroésteres. Los lubricantes preferentes incluyen polialquilenglicoles y ésteres. Determinados lubricantes más preferentes incluyen polialquilenglicoles.

#### **extracción de sabores y fragancias**

50 Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención también proporcionan una ventaja cuando se usan para transportar, extraer o separar materiales deseables de la biomasa. Estos materiales incluyen, pero no se limitan a, aceites esenciales tales como sabores y fragancias, aceites que se pueden usar como combustible, medicamentos, productos nutricéuticos, etc.

**Ejemplo de extracción**

La idoneidad de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención para este propósito se demuestra mediante un procedimiento de prueba en el que se coloca una muestra de Jasmone en un tubo de vidrio de paredes gruesas. Se añade al tubo de vidrio una cantidad adecuada de la composición de tipo azeótropo de la presente invención. A continuación, el tubo se congela y se sella. Tras descongelar el tubo, cuando la mezcla tiene una fase líquida que contiene Jasmone y la composición de tipo azeótropo; esta prueba establece el uso favorable de la composición como extractor, vehículo o parte del sistema de suministro para formulaciones de sabor y fragancia, en aerosol y otras formulaciones. También establece su potencial como extractor de sabores y fragancias, incluso de materia vegetal.

**Procedimientos de reducción de inflamabilidad**

- De acuerdo con determinadas otras realizaciones preferentes, la presente invención proporciona procedimientos para reducir la inflamabilidad de los fluidos, comprendiendo dichos procedimientos añadir una composición de tipo azeótropo de la presente invención a dicho fluido. La inflamabilidad asociada con cualquiera de una amplia gama de fluidos de otro modo inflamables se puede reducir de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, la inflamabilidad asociada con fluidos tales como óxido de etileno, hidrofluorocarbonos e hidrocarburos inflamables, incluyendo: HFC-152a, 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), difluorometano (HFC-32), propano, hexano, octano, y similares se pueden reducir de acuerdo con la presente invención. Para los propósitos de la presente invención, un fluido inflamable puede ser cualquier fluido que presente intervalos de inflamabilidad en el aire como se mide por medio de cualquier procedimiento de prueba convencional estándar, tal como ASTM E-681, y similares.
- Se puede añadir cualquier cantidad adecuada de los presentes compuestos o composiciones para reducir la inflamabilidad de un fluido de acuerdo con la presente invención. Como se reconocerá por los expertos en la técnica, la cantidad añadida dependerá, al menos en parte, del grado en el que el fluido objeto es inflamable y del grado en el que se desea reducir su inflamabilidad. En determinadas realizaciones preferentes, la cantidad de compuesto o composición añadida al fluido inflamable es eficaz para hacer que el fluido resultante sea sustancialmente no inflamable.

**Ejemplo de reducción de inflamabilidad (referencia)**

- Este ejemplo demuestra el uso de las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención para la reducción de la inflamabilidad de otra composición.
- En un aparato ASTM E681 en condiciones ambientales, se mezcla vapor de isopentano y la mezcla de tipo azeótropo del 97:2 % en peso de Z-HFO-1336mzzm:etanol para encontrar que el límite inferior de inflamabilidad (LFL) aumenta a medida que se añade más de la mezcla azeotrópica de 97:2 en peso de Z-HFO-1336mzzm:etanol. Esto indica una inflamabilidad menor para la mezcla que la del isopentano por sí mismo; un material menos inflamable que es más fácil de usar con seguridad. Este LFL mayor permite una mayor concentración en el aire sin preocuparse por la fuente de ignición y fuego o explosiones potenciales.
- Se llenan dos botes de aerosol con metanol/agua y uno se presuriza con HFC-152a mientras que el otro se presuriza con HFC-152a y una mezcla de tipo azeótropo de 97:2 en peso de Z-HFO-1336mzzm:etanol. Cuando los aerosoles de los botes se pulverizan sobre y en una llama de vela como en el procedimiento de prueba de extensión de llama de aerosol, se observa menos extensión de llama del bote que se presiona con una mezcla de tipo azeótropo de 97:2 % en peso de Z-HFO-1336mzzm:etanol.

**Procedimientos de supresión de llama**

- La presente invención proporciona además procedimientos para suprimir una llama, comprendiendo dichos procedimientos poner en contacto una llama con una composición de tipo azeótropo de la presente invención. Si se desea, también se pueden usar agentes de supresión de llama adicionales con la composición de la presente invención, en mezcla o bien como un agente supresión de llama secundario. Una clase de compuestos útiles para este propósito son las fluorocetonas. Una fluorocetona especialmente preferente es dodecafluoro-2-metilpentan-3-ona. Una fuente comercial para este compuesto preferente es 3M Company con el nombre comercial Novec 1230.
- Se puede usar cualquier procedimiento adecuado para poner en contacto la llama con la presente composición. Por ejemplo, una composición de la presente invención se puede pulverizar, verter y similares sobre la llama, o al menos una parte de la llama se puede sumergir en la composición.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en de 10 a 40 partes en peso de agua y de 60 a 90 partes en peso de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzzm).
- 5 2. La composición de tipo azeótropo de la reivindicación 1, en la que dicha composición de tipo azeótropo comprende, y preferentemente consiste esencialmente en, de 15 a 35 partes en peso de agua, y de 65 a 85 partes en peso de Z-HFO-1336mzzm.
3. La composición de tipo azeótropo de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizada por** un punto de ebullición de  $31,4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  a 14,5 psia (100 kPa absolutos).
- 10 4. La composición de tipo azeótropo de cualquier reivindicación precedente, en la que dicha composición de tipo azeótropo tiene un potencial de agotamiento del ozono (ODP) de no más de 0,5, preferentemente un ODP de no más de 0,25, lo más preferentemente un ODP de no más de 0,1.
- 5 5. La composición de tipo azeótropo de cualquier reivindicación precedente, en la que dicha composición de tipo azeótropo tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de no más de 150, preferentemente, un GWP de no más de 50.
- 15 6. Un agente de soplado que consiste esencialmente en la composición de tipo azeótropo de cualquier reivindicación precedente.
7. Un refrigerante que consiste esencialmente en la composición de tipo azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 20 8. Un procedimiento para enfriar un artículo que comprende evaporar el refrigerante de la reivindicación 7 en la proximidad del artículo a enfriar.
9. Un procedimiento para calentar un artículo que comprende condensar la composición refrigerante de la reivindicación 7 en la proximidad del artículo a calentar.
- 25 10. Un procedimiento para suprimir una llama que comprende poner en contacto dicha llama con un fluido que comprende la composición de tipo azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo además opcionalmente uno o más compuestos de fluorocetona, preferentemente dodecafluoro-2-metilpentan-3-ona.
11. Un procedimiento para limpiar y/o esterilizar un artículo, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicho artículo a limpiar o esterilizar con una composición que consiste esencialmente en la composición de tipo azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

# ES 2 899 763 T3

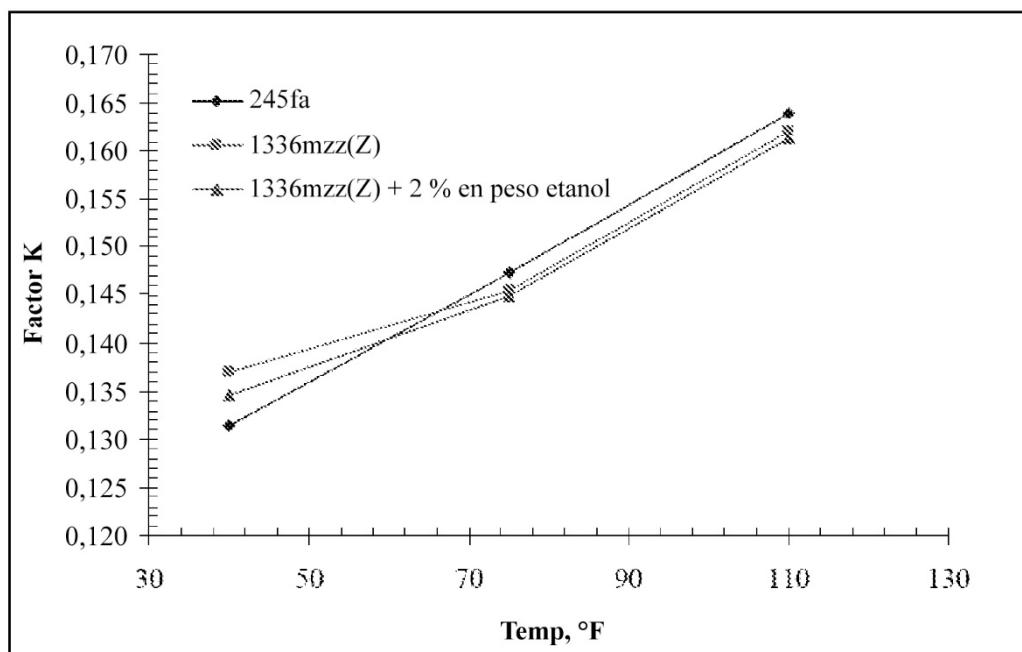


Figura 1. Factores k de espumas de poliuretano