(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 568 429**

(51) Int. CI.:

C09K 3/30 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01)
A62D 1/00 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2009 E 09767799 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016 EP 2285930**

(54) Título: **Composiciones azeotrópicas y similares a azeótropos de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno**

(30) Prioridad:

20.06.2008 US 74178
20.06.2008 US 74179
20.06.2008 US 74181

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2016

(73) Titular/es:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US

(72) Inventor/es:

ROBIN, MARK, L.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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 azeotrópicas y similares a azeótropos de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno

Esta solicitud reivindica la prioridad de las solicitudes de patentes de EE.UU. 61/074178, 61/074179 y 61/074181 presentadas el 20 de junio, 2008.

Antecedentes de la invención

Campo de la descripción

La presente descripción se refiere a composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

Descripción de la técnica relacionada

Durante las últimas décadas muchas industrias han estado trabajando para encontrar sustitutos de los clorofluorocarbonos (CFC) e hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que reducen el ozono. Los CFC y HCFC se han usado en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo su uso como propulsores de aerosoles, refrigerantes, agentes de limpieza, agentes de expansión para espumas termoplásticas y termoestables, medios de transferencia de calor, dieléctricos gaseosos, agentes de extinción y supresión de incendios, fluidos de trabajo de ciclos de energía, medios de polimerización, fluidos de eliminación en partículas, fluidos transportadores, agentes abrasivos de pulido, y agentes de secado de desplazamiento. En la búsqueda de sustituciones de estos compuestos versátiles, muchas industrias se han vuelto hacia el uso de hidrofluorocarbonos (HFC).

Los HFC no contribuyen a la destrucción del ozono estratosférico, pero son un problema debido a su contribución al "efecto invernadero", es decir, contribuyen al calentamiento global. Como resultado de su contribución al calentamiento global, los HFC se han analizado minuciosamente, y su uso generalizado pude estar limitado también en el futuro. Por lo tanto, son necesarias composiciones que no contribuyan a la destrucción del ozono estratosférico y que tengan también bajo potencial de calentamiento global (PCG). Algunas hidrofluoroolefinas, tales como el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ($CF_3CH=CHCF_3$, FC-1336mzz), se cree que cumplen ambos objetivos.

El documento JP 5179043 describe mezclas de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno con pentano o isopentano.

El documento US 2007/010592 describe diversos usos de fluoroalcanos y menciona una mezcla de éter dietílico y fluoroalcanos en general.

Resumen de la invención

Esta solicitud incluye tres tipos diferentes de mezclas azeotrópicas o similares a azeótropos.

Esta descripción proporciona una composición que consiste esencialmente en (a) Z-FC-1336mzz y (b) éter dietílico ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$); en donde el éter dietílico está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo con Z-FC-1336mzz.

Esta descripción proporciona también una composición que consiste esencialmente en (a) Z-FC-1336mzz y (b) 2-cloropropano ($CH_3CHClCH_3$); en donde el 2-cloropropano está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo con Z-FC-1336mzz.

Esta descripción proporciona también una composición que consiste esencialmente en (a) Z-FC-1336mzz y (b) perfluoro(2-metil-3-pentanona) ($CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$); en donde la perfluoro(2-metil-3-pentanona) está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo con Z-FC-1336mzz.

Breve resumen de los dibujos

FIG. 1 - La FIG. 1 es una representación gráfica de un azeótropo y composiciones similares a azeótropos que consisten esencialmente en Z-FC-1336mzz y éter dietílico a una presión de aproximadamente 82,7 kPa (12,0 psia).

FIG. 2 - La FIG. 2 es una representación gráfica de un azeótropo y composiciones similares a azeótropos que consisten esencialmente en Z-FC-1336mzz y 2-cloropropano a una presión de aproximadamente 82,7 kPa (12,0 psia).

FIG. 3 - La FIG. 3 es una representación gráfica de un azeótropo y composiciones similares a azeótropos que consisten esencialmente en Z-FC-1336mzz y perfluoro(2-metil-3-pentanona) a una temperatura de aproximadamente 50,0ºC.

Descripción detallada de la invención

En muchas aplicaciones, es conveniente el uso de un solo componente puro o una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo. Por ejemplo, cuando una composición de agente de soplado (también conocidas como agentes de

expansión de espuma o composiciones de expansión de espuma) no es un solo componente puro o una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo, la composición puede cambiar durante su aplicación en el procedimiento de formación de la espuma. Dicho cambio en la composición podría afectar de forma perjudicial al procesamiento o producir rendimiento bajo en la aplicación. También, en aplicaciones de refrigeración, a menudo se pierde un refrigerante durante la operación por fugas en obturadores para ejes, conexiones de tubos flexibles, juntas soldadas y tubos rotos. Además, el refrigerante puede ser liberado a la atmósfera durante los procedimientos de mantenimiento en el equipamiento de refrigeración. Si el refrigerante no es un solo componente puro o una composición azeotrópica o similar a azeótropo, la composición del refrigerante puede cambiar cuando se escapa o se libera a la atmósfera desde el equipamiento de refrigeración. El cambio en la composición del refrigerante puede hacer que el refrigerante se convierta en inflamable o que tenga un rendimiento de refrigeración bajo. Por consiguiente, es necesario usar mezclas azeotrópicas o similares a azeótropos en estas y otras aplicaciones, por ejemplo, mezclas azeotrópicas o similares a azeótropos que contengan Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-$CF_3CH=CHCF_3$, Z-FC-1336mzz).

Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

El FC-1336mzz puede existir como uno de dos isómeros configuracionales, E o Z. FC-1336mzz como se usa en la presente memoria, se refiere a los isómeros Z-FC-1336mzz o E-FC-1336mzz, así como cualquier combinación o mezclas de dichos isómeros.

Como se usa en la presente memoria, los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene” o cualquier otra variación de los mismos, se pretende que cubra una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos, no está necesariamente limitado a solo esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no nombrados expresamente o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo o aparato. Además, salvo que se exponga de forma expresa al contrario, “o” se refiere a una condición inclusiva o/y no a una exclusiva, o por ejemplo, una condición A o B se satisface con cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

Además, el uso de “un” o “una” se hace para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general al alcance de la invención. Esta descripción debe leerse como que incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural, salvo que sea obvio que significa lo contrario.

Salvo que se defina de otra forma, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende normalmente un experto en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, en la práctica o ensayo de realizaciones de la presente invención, los métodos y materiales adecuados se describen más adelante. Todas las publicaciones, solicitudes de patentes, patentes y otras referencias mencionadas en la presente memoria, se incorporan por referencia en su totalidad, salvo que se cite un pasaje particular. En caso de conflicto, controlará la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no se pretende que sean limitantes.

Z-FC-1336mzz es un compuesto conocido, y su método de preparación se ha descrito, por ejemplo, en la Publicación de Patente de EE.UU. No. 2008/0269532, incorporada por referencia en su totalidad en el presente documento.

Esta solicitud incluye composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos que comprenden Z-FC-1336mzz.

En algunas realizaciones de esta invención, la composición consiste esencialmente en (a) Z-FC-1336mzz y (b) éter dietílico; en donde el éter dietílico está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo con Z-FC-1336mzz.

En algunas realizaciones de esta invención, la composición consiste esencialmente en (a) Z-FC-1336mzz y (b) 2-cloropropano; en donde el 2-cloropropano está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo con Z-FC-1336mzz.

En algunas realizaciones de esta invención, la composición consiste esencialmente en (a) Z-FC-1336mzz y (b) perfluoro(2-metil-3-pentanona); en donde la perfluoro(2-metil-3-pentanona) está presente en una cantidad eficaz para formar una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo con Z-FC-1336mzz.

Por cantidad eficaz se entiende una cantidad que, cuando se combina con Z-FC-1336mzz, da como resultado la formación de una mezcla azeotrópica o similar a azeótropo. La definición incluye las cantidades de cada componente, cuyas cantidades pueden variar dependiendo de la presión aplicada a la composición, con la condición de que las composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos sigan existiendo a las diferentes presiones, pero con posibles puntos de ebullición diferentes. Por lo tanto, la cantidad eficaz incluye las cantidades, que pueden ser expresadas en porcentajes en peso o en moles, de cada componente de las composiciones de la presente invención que forman composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos a temperaturas o presiones distintas de las

descritas en la presente memoria.

Como se reconoce en la técnica, una composición azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida a una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, cuya temperatura puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionarán una composición del vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido global que experimenta ebullición (véase, por ejemplo, M. F. Doherty and M. F. Malone, Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359).

Por consiguiente, las características esenciales de una composición azeotrópica son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición del líquido es fijo y que la composición del vapor encima de la composición que hierve es esencialmente la de la composición del líquido global que hierve (es decir, no se produce fraccionamiento de los componentes de la composición del líquido). También se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. Por lo tanto, una composición azeotrópica se puede definir en términos de la relación única que existe entre los componentes o en términos de los intervalos en la composición de los componentes o en términos de porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión especificada.

Para el propósito de esta invención, una composición similar a azeótropo significa una composición que se comporta como una composición azeotrópica (es decir, tiene características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionar por ebullición o evaporación). Por lo tanto, durante la ebullición o evaporación, las composiciones del vapor y el líquido, si cambian en absoluto, solo cambian en una extensión mínima o despreciable. Esto es diferente de las composiciones que no son similares a azeótropos en las que durante la ebullición o evaporación, las composiciones del vapor y el líquido cambian en un grado sustancial.

Además, las composiciones similares a azeótropos presentan presión en el punto de rocío y presión en el punto de burbuja prácticamente sin presión diferencial. Es decir, que la diferencia de la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja a una temperatura dada, será un valor pequeño. En esta invención, las composiciones con una diferencia de la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja menor o igual a 5 por ciento (basado en la presión en el punto de burbuja) se considera que son similares a azeótropos.

Se reconoce en este campo que cuando la volatilidad relativa de un sistema se aproxima a 1,0, el sistema se define como que forma una composición azeotrópica o similar a azeótropo. La volatilidad relativa es la relación de la volatilidad del componente 1 a la volatilidad del componente 2. La relación de la fracción molar de un componente en el vapor respecto a esta en el líquido es la volatilidad del componente.

Para determinar la volatilidad relativa de cualesquiera dos componentes, se puede usar un método conocido como el método PTx. El equilibrio vapor-líquido (EVL) y, por lo tanto, la volatilidad relativa, se pueden determinar bien isotérmicamente o bien isobáricamente. El método isotérmico requiere la medición de la presión total de las mezclas de composición conocida a temperatura ambiente. En este procedimiento se mide la presión absoluta total en una celda de volumen conocido a una temperatura constante para diferentes composiciones de los dos compuestos. El método isobárico requiere la medición de la temperatura de las mezclas de composición conocida a presión constante. En este procedimiento se mide la temperatura en una celda de volumen conocido a una presión constante para diferentes composiciones de los dos compuestos. El uso del método PTx se describe con detalle en "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, en las páginas 124 a 126; incorporado en la presente descripción como referencia.

Estas mediciones se pueden convertir en composiciones del vapor y el líquido en equilibrio en la celda de PTx usando un modelo de ecuación de coeficiente de actividad, tal como la ecuación de dos líquidos no aleatorios (NRTL), para representar los comportamientos no ideales de la fase líquida. El uso de una ecuación del coeficiente de actividad, tal como la ecuación NRTL se describe con detalle en "The Properties of Gases and Liquids," 4th edition, publicado por McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz and Poling, en las páginas 241 a 387, y en "Phase Equilibria in Chemical Engineering," publicado por Butterworth Publishers, 1985, escrito por Stanley M. Walas, páginas 165 a 244. Ambas referencias mencionadas anteriormente se incorporan en la presente descripción como referencia. Sin querer estar ligado por ninguna teoría o explicación, se cree que la ecuación NRTL, junto con los datos de la celda PTx, pueden predecir suficientemente las volatilidades relativas de las composiciones que contienen Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, de la presente invención, y por lo tanto pueden predecir el comportamiento de estas mezclas en equipamiento de separación de múltiples etapas, tales como columnas de destilación.

Se ha encontrado mediante experimentos que el Z-FC-1336mzz y el éter dietílico forman composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos.

Para determinar la volatilidad relativa de este par binario, se usó el método PTx descrito antes. Se midió la temperatura en una celda PTx de volumen conocido, a presión constante, para diferentes composiciones binarias. Estas mediciones después se redujeron a composiciones de vapor y líquido en equilibrio en la celda usando la

ecuación NRTL.

Las temperaturas medidas frente a las composiciones en la celda PTx para la mezcla de Z-FC-1336mzz/éter dietílico se muestran en la figura 1, que ilustra de forma gráfica la formación de una composición azeotrópica o similar a azeótropo que consiste esencialmente en Z-FC-1336mzz y éter dietílico, indicado por una mezcla de aproximadamente 66,8% en moles de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 33,2% en moles de éter dietílico, que tiene la temperatura más baja (aproximadamente 27,5ºC) del intervalo de composiciones a una presión de 83 kPa (12,0 psia). Basándose en estos descubrimientos, se ha calculado que el Z-FC-1336mzz y éter dietílico forman composiciones azeotrópicas en el intervalo de aproximadamente 46,8% en moles a aproximadamente 97,1% en moles de Z-FC-1336mzz y de aproximadamente 2,9% en moles a aproximadamente 53,2% en moles de éter dietílico (que forman composiciones azeotrópicas que hierven a una temperatura de aproximadamente -50ºC a aproximadamente 160ºC y a una presión de aproximadamente 1,4 kPa (0,2 psia) a aproximadamente 2358 kPa (342 psia)). Por ejemplo, a 33,0ºC y presión atmosférica (101 kPa, 14,7 psia) la composición azeotrópica es de 68,8% en moles de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 31,2% en moles de éter dietílico.

Se indican algunas realizaciones de composiciones azeotrópicas en la tabla 1.

Tabla 1. Composiciones azeotrópicas: Z-FC-1336mzz y éter dietílico

Temperatura	Presión	Z-FC-1336mzz	Éter dietílico
ºC	kPa (psia)	Fracción molar	Fracción molar
-50	1,24 (0,18)	0,4676	0,5324
-40	2,55 (0,37)	0,4707	0,5293
-30	4,96 (0,72)	0,4854	0,5146
-20	9,03 (1,31)	0,5085	0,4915
-10	15,65 (2,27)	0,5374	0,4626
0	25,72 (3,73)	0,5701	0,4299
10	40,61 (5,89)	0,6050	0,3950
20	61,71 (8,95)	0,6411	0,3589
30	90,80 (13,17)	0,6775	0,3225
40	129,90 (18,84)	0,7137	0,2863
50	181,00 (26,25)	0,7491	0,2509
60	246,49 (35,75)	0,7833	0,2167
70	328,95 (47,71)	0,8161	0,1839
80	431,07 (62,52)	0,8473	0,1527
90	555,65 (80,59)	0,8765	0,1235
100	705,95 (102,39)	0,9035	0,0965
110	885,22 (128,39)	0,9279	0,0721
120	1097,02 (159,11)	0,9492	0,0508
130	1345,44 (195,14)	0,9665	0,0335
140	1634,75 (237,10)	0,9781	0,0219
150	1969,76 (285,69)	0,9814	0,0186
160	2356,15 (341,73)	0,9707	0,0293

Además, también se pueden formar composiciones similares a azeótropos que contienen Z-FC-1336mzz y éter dietílico. Dichas composiciones similares a azeótropos existen alrededor de composiciones azeotrópicas. Algunas realizaciones de composiciones similares a azeótropos se indican en la tabla 2. Se indican algunas realizaciones más de composiciones similares a azeótropos en la tabla 3.

Tabla 2. Composiciones similares a azeótropos

COMPONENTES	T (ºC)	Intervalo de porcentaje molar
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	-40	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	0	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	20	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	40	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	80	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	120	1-99/1-99

Tabla 3. Composiciones similares a azeótropos

COMPONENTES	T (ºC)	Intervalo de porcentaje molar
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	-40	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	0	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	20	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	40	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	80	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/éter dietílico	120	10-90/10-90

Se encontró mediante experimentos, que el Z-FC-1336mzz y el 2-cloropropano forman composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos. Para determinar la volatilidad relativa de este par binario, se usó el método PTx descrito antes. Se midió la temperatura en una celda PTx de volumen conocido a presión constante, para diferentes composiciones binarias. Estas mediciones después se redujeron a composiciones de vapor y líquido en equilibrio en la celda usando la ecuación NRTL.

La temperatura medida frente a las composiciones en la celda PTx para la mezcla de Z-FC-1336mzz/2-cloropropano se muestra en la figura 2, que ilustra de forma gráfica la formación de una composición azeotrópica de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 2-cloropropano a aproximadamente 82,5 kPa (12,0 psia), indicado por una mezcla de aproximadamente 50,7% en moles de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 49,3% en moles de 2-cloropropano que tiene la temperatura más baja (24,3ºC) del intervalo de composiciones a esta presión.

Basándose en estos descubrimientos, se ha calculado que el Z-FC-1336mzz y el 2-cloropentano forman composiciones azeotrópicas en el intervalo de aproximadamente 33,3% en moles a aproximadamente 98,7% en moles de Z-FC-1336mzz y de aproximadamente 1,3% en moles a aproximadamente 66,7% en moles de 2-cloropentano (que forman composiciones azeotrópicas que hierven a una temperatura de aproximadamente -50ºC a aproximadamente 160ºC y a una presión de aproximadamente 1,4 kPa (0,2 psia) a aproximadamente 2358 kPa (342 psia). Por ejemplo, a 29,8ºC y a presión atmosférica (101 kPa, 14,7 psia) la composición azeotrópica es 51,7% en moles de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 48,3% en moles de 2-cloropropano.

Se indican algunas realizaciones de composiciones azeotrópicas en la tabla 4.

Tabla 4. Composiciones azetrópicas: Z-FC-1336mzz y 2-cloropentano

Temperatura	Presión	Z-FC-1336mzz	2-cloropropano
ºC	kPa (psia)	Fracción molar	Fracción molar
50	1,59 (0,23)	0,3335	0,6665
-40	3,24 (0,47)	0,3632	0,6368
-30	6,07 (0,88)	0,3907	0,6093
-20	10,82 (1,57)	0,4159	0,5841
-10	18,41 (2,67)	0,4391	0,5609
0	29,85 (4,33)	0,4606	0,5394

10	46,61 (6,76)	0,4805	0,5195
20	70,05 (10,16)	0,4992	0,5008
30	102,04 (14,80)	0,5170	0,4830
40	144,51 (20,96)	0,5342	0,4658
50	199,53 (28,94)	0,5512	0,4488
60	269,31 (39,06)	0,5684	0,4316
70	356,05 (51,64)	0,5862	0,4138
80	462,29 (67,05)	0,6051	0,3949
90	590,47 (85,64)	0,6258	0,3742
100	743,05 (107,77)	0,6491	0,3509
110	922,79 (133,84)	0,6762	0,3238
120	1132,6 (164,27)	0,7087	0,2913
130	1375,78 (199,54)	0,7491	0,2509
150	1979,14 (287,05)	0,8747	0,1253
160	2355,94 (341,70)	0,9870	0,0130

Además, también se pueden formar composiciones similares a azeótropos que contienen Z-FC-1336mzz y 2-cloropropano. Dichas composiciones similares a azeótropos existen alrededor de composiciones azeotrópicas. Se indican algunas realizaciones de composiciones similares a azeótropos en la tabla 5. Se indican algunas realizaciones más de composiciones similares a azeótropos en la tabla 6.

Tabla 5. Composiciones similares a azeótropos

COMPONENTES	T (ºC)	Intervalo de porcentaje molar
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	-40	1-4/96-99 17-67/33-83 87-99/1-23
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	0	1-7/93-99 18-99/1-82
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	20	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	40	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	80	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	120	1-99/1-99
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	160	1-99/1-99

Tabla 6. Composiciones similares a azeótropos

COMPONENTES	T (ºC)	Intervalo de porcentaje molar
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	-40	17-67/33-83 87-95/5-23
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	0	18-95/5-82
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	20	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	40	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	80	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	120	10-90/10-90
Z-FC-1336mzz/2-cloropropano	160	10-90/10-90

Se encontró mediante experimentos, que el Z-FC-1336mzz y el perfluoro(2-metil-3-pentanona) forman composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos. Para determinar la volatilidad relativa de este par binario, se usó el método PTx descrito antes. Se midió la presión absoluta total en una celda PTx de volumen conocido a temperatura constante, para diferentes composiciones binarias. Estas mediciones después se redujeron a composiciones de vapor y líquido en equilibrio, en la celda usando la ecuación NRTL.

La presión de vapor medida frente a las composiciones en la celda PTx para la mezcla de Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona) se muestra en la figura 3, que ilustra de forma gráfica la formación de un azeótropo y composiciones similares a azeótropos de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y perfluoro(2-metil-3-pentanona) a aproximadamente 50ºC, indicado por una mezcla de aproximadamente 82,7% en moles de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 17,3% en moles de perfluoro(2-metil-3-pentanona), que tiene la presión más alta (184 kPa (26,7 psia)) del intervalo de composiciones a esta temperatura.

Basándose en estos descubrimientos, se ha calculado que el Z-FC-1336mzz y el perfluoro(2-metil-3-pentanona) forman composiciones azeotrópicas en el intervalo de aproximadamente 68,9% en moles a aproximadamente 87,4% en moles de Z-FC-1336mzz y de aproximadamente 12,6% en moles a aproximadamente 31,1% en moles de perfluoro(2-metil-3-pentanona) (que forman composiciones azeotrópicas que hierven a una temperatura de aproximadamente -50ºC a aproximadamente 140ºC y a una presión de aproximadamente 1,4 kPa (0,2 psia) a aproximadamente 1724 kPa (250 psia). Por ejemplo, a 32,6ºC y presión atmosférica (101 kPa, 14,7 psia) la composición azeotrópica es de 82,6% en moles de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 17,4% en moles de perfluoro(2-metil-3-pentanona).

Se indican algunas realizaciones de composiciones azeotrópicas en la tabla 7.

Tabla 7. Composiciones azeotrópicas: Z-FC-1336mzz y Perfluoro(2-metil-3-pentanona)

Temperatura	Presión	Z-FC-1336mzz	Perfluoro(2-metil-3-pentanona)
ºC	kPa (psia)	Fracción molar	Fracción molar
-50	1,17 (0,17)	0,8736	0,1264
-40	2,48 (0,36)	0,8595	0,1405
-30	4,83 (0,70)	0,8483	0,1517
-20	8,96 (1,30)	0,8398	0,1602
-10	15,51 (2,25)	0,8335	0,1665
0	25,72 (3,73)	0,8293	0,1707
10	40,75 (5,91)	0,8268	0,1732
20	62,26 (9,03)	0,8257	0,1743
30	91,91 (13,33)	0,8257	0,1743
40	131,69 (19,10)	0,8264	0,1736
50	183,81 (26,66)	0,8275	0,1725
60	250,62 (36,35)	0,8286	0,1714
70	334,74 (48,55)	0,8290	0,1710
80	438,99 (63,67)	0,8282	0,1718
90	566,47 (82,16)	0,8255	0,1745
100	720,71 (104,53)	0,8197	0,1803
110	905,83 (131,38)	0,8094	0,1906
120	1127,09 (163,47)	0,7919	0,2081
130	1392,47 (201,96)	0,7615	0,2385
140	1721,69 (249,71)	0,6890	0,3110

Además, también se pueden formar composiciones similares a azeótropos que contienen Z-FC-1336mzz y perfluoro(2-metil-3-pentanona). Dichas composiciones similares a azeótropos existen alrededor de composiciones azeotrópicas. Se indican algunas realizaciones de composiciones similares a azeótropos en la tabla 8. Se indican algunas realizaciones más de composiciones similares a azeótropos en la tabla 9.

Tabla 8. Composiciones similares a azeótropos

COMPONENTES	T (ºC)	Intervalo de porcentaje molar
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	-40	71-99/1-29
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	0	64-99/1-36
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	20	61-99/1-39
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	40	59-99/1-41
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	80	52-99/1-48
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	120	42-99/1-58

Tabla 9. Composiciones similares a azeótropos

COMPONENTES	T (ºC)	Intervalo de porcentaje molar
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	-40	71-95/5-29
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	0	64-95/5-36
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	20	61-95/5-39
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	40	59-95/5-41
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	80	52-95/5-48
Z-FC-1336mzz/perfluoro(2-metil-3-pentanona)	120	42-95/5-58

Las composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos de la presente invención se pueden preparar por cualquier método conveniente que incluye la mezcla o combinación de las cantidades deseadas. En una realización de esta invención, una composición azeotrópica o similar a azeótropo se puede preparar pesando las cantidades de los componentes deseados y después combinándolos en una recipiente adecuado.

Las composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos de la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo su uso como propulsores de aerosoles, disolventes refrigerantes, agentes de limpieza, agentes de soplado (agentes de expansión de espumas) para espumas termoplásticas y termoestables, medios de transferencia de calor, dieléctricos gaseosos, agentes de extinción y supresión de incendios, fluidos de trabajo de ciclos de energía, medios de polimerización, fluidos de eliminación en partículas, fluidos transportadores, agentes abrasivos de pulido, y agentes de secado de desplazamiento.

Una realización de esta invención proporciona un procedimiento para preparar una espuma termoplástica o termoestable. El procedimiento comprende usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como un agente de soplado, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento para producir refrigeración. El procedimiento comprende condensar una composición azeotrópica o similar a azeótropo y después evaporar dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo en las proximidades del cuerpo a enfriar, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento que usa una composición azeotrópica o similar a azeótropo como un disolvente, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento para producir un producto en aerosol. El procedimiento comprende usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como un propulsor, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento que usa una composición azeotrópica o similar a azeótropo como medio de transferencia de calor, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento para extinguir o suprimir un incendio. El procedimiento comprende usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como un agente de extinción o supresión de incendio, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento que usa una composición azeotrópica o similar a azeótropo como dieléctrico, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

REIVINDICACIONES

1. Una composición que consiste esencialmente en

(a) Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, y

(b) un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona); en donde dicho componente está presente en una cantidad eficaz para formar una combinación azeotrópica con el Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

2. Una composición que consiste esencialmente en

(a) Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, y

(b) un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona); en donde dicho componente está presente en una cantidad eficaz para formar una combinación similar a azeótropos con el Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

3. Un procedimiento para preparar una espuma termoplástica o termoestable que comprende usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como un agente de soplado, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

4. Un procedimiento para producir refrigeración que comprende condensar una composición azeotrópica o similar a azeótropo y después evaporar dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo en las proximidades del cuerpo a enfriar, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

5. Un procedimiento que usa una composición azeotrópica o similar a azeótropo como un disolvente, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

6. Un procedimiento para producir un producto en aerosol que comprende usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como un propulsor en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

7. Un procedimiento que comprende usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como medio de transferencia de calor, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

8. Un procedimiento para extinguir o suprimir un incendio que comprende usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como un agente de extinción o supresión de incendio, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

9. Un procedimiento que comprende usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como dieléctrico, en donde dicha composición azeotrópica o similar a azeótropo consiste esencialmente en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un componente seleccionado del grupo que consiste en éter dietílico, 2-cloropropano, y perfluoro(2-metil-3-pentanona).

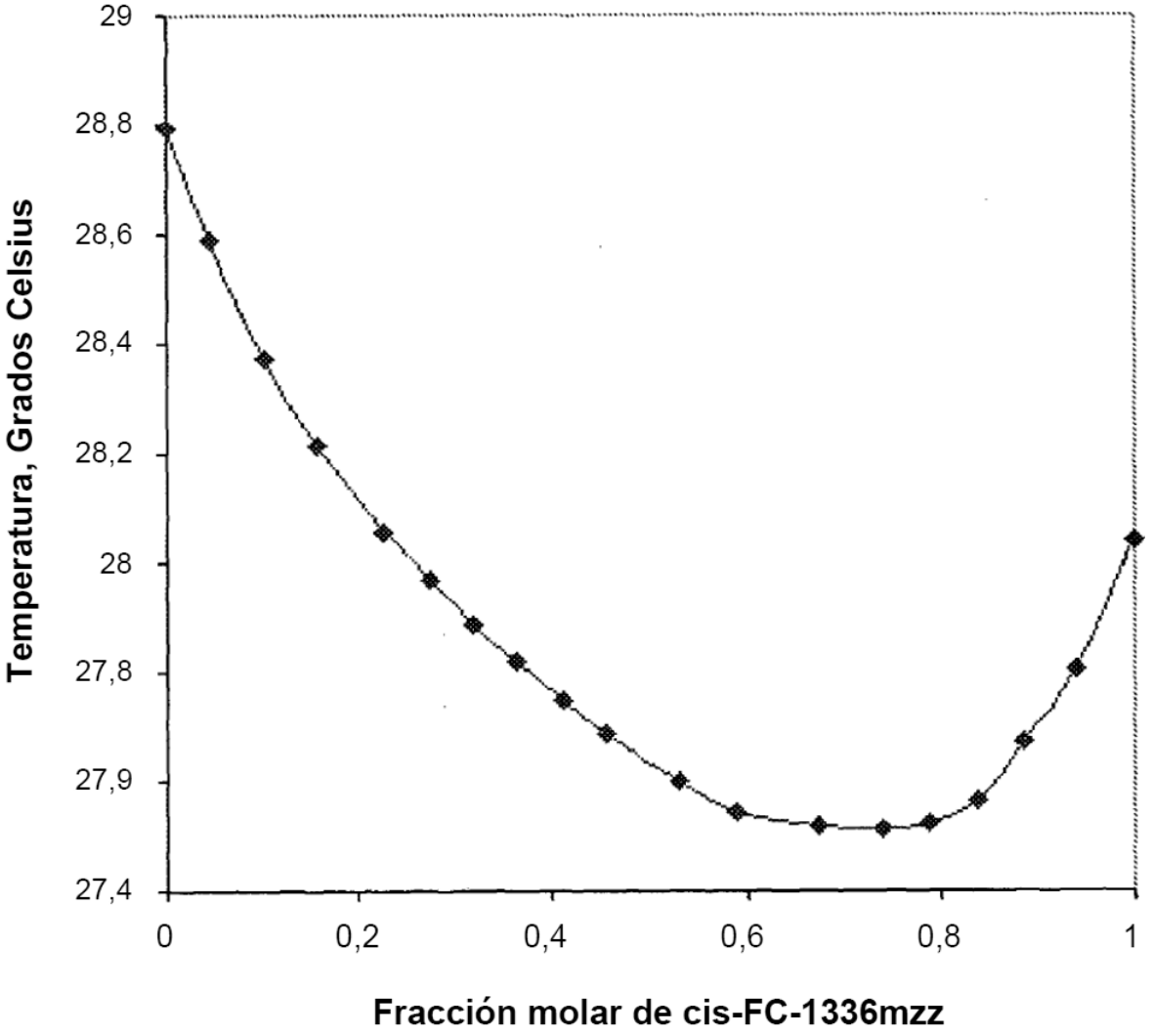
Temperatura, Grados Celsius
29
28,8
28,6
28,4
28,2
28
27,8
27,9
27,4
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Fracción molar de cis-FC-1336mzz

Fig. 1

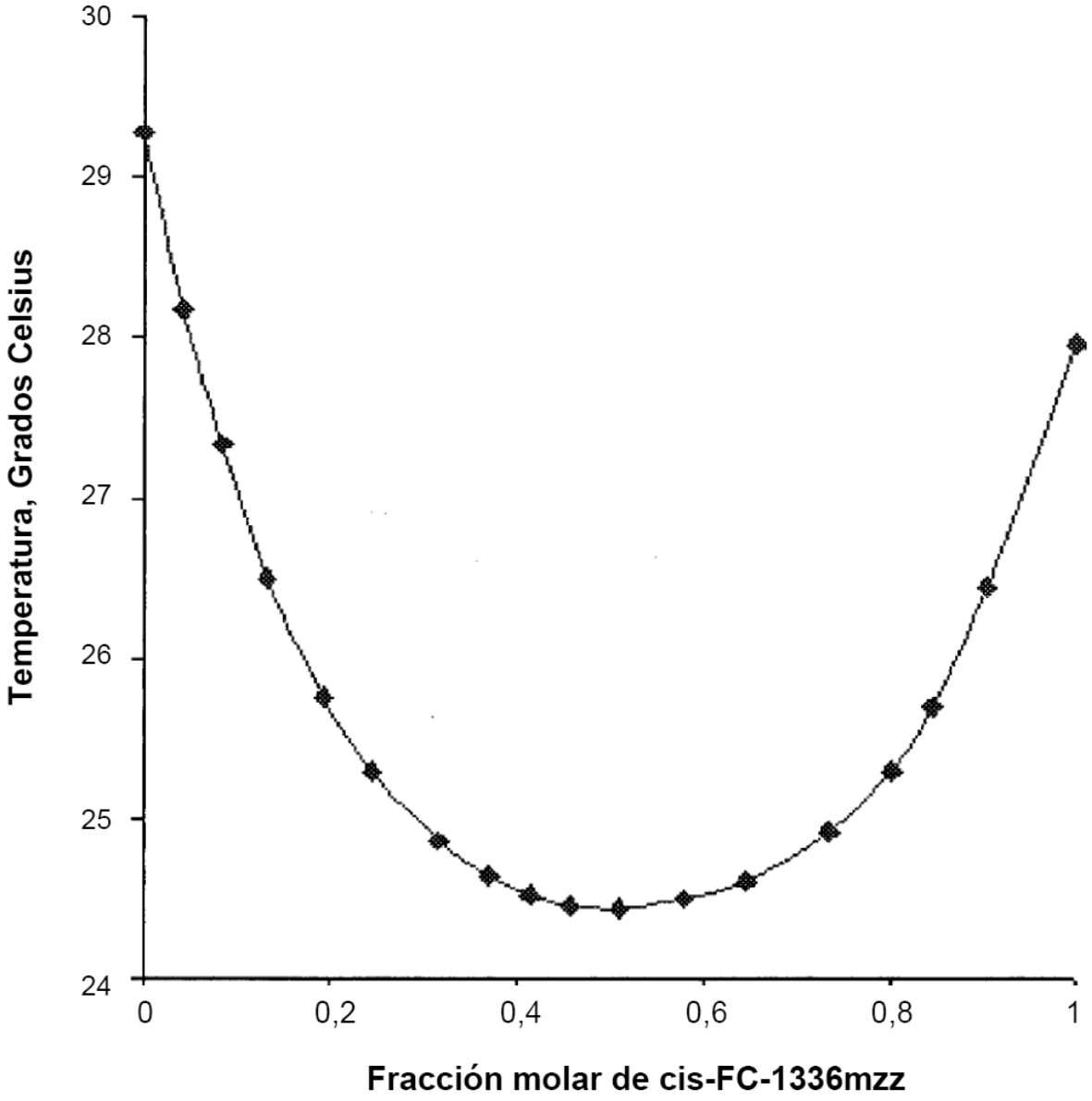
30
29
28
27
26
25
24
Temperatura, Grados Celsius
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Fracción molar de cis-FC-1336mzz

Fig. 2

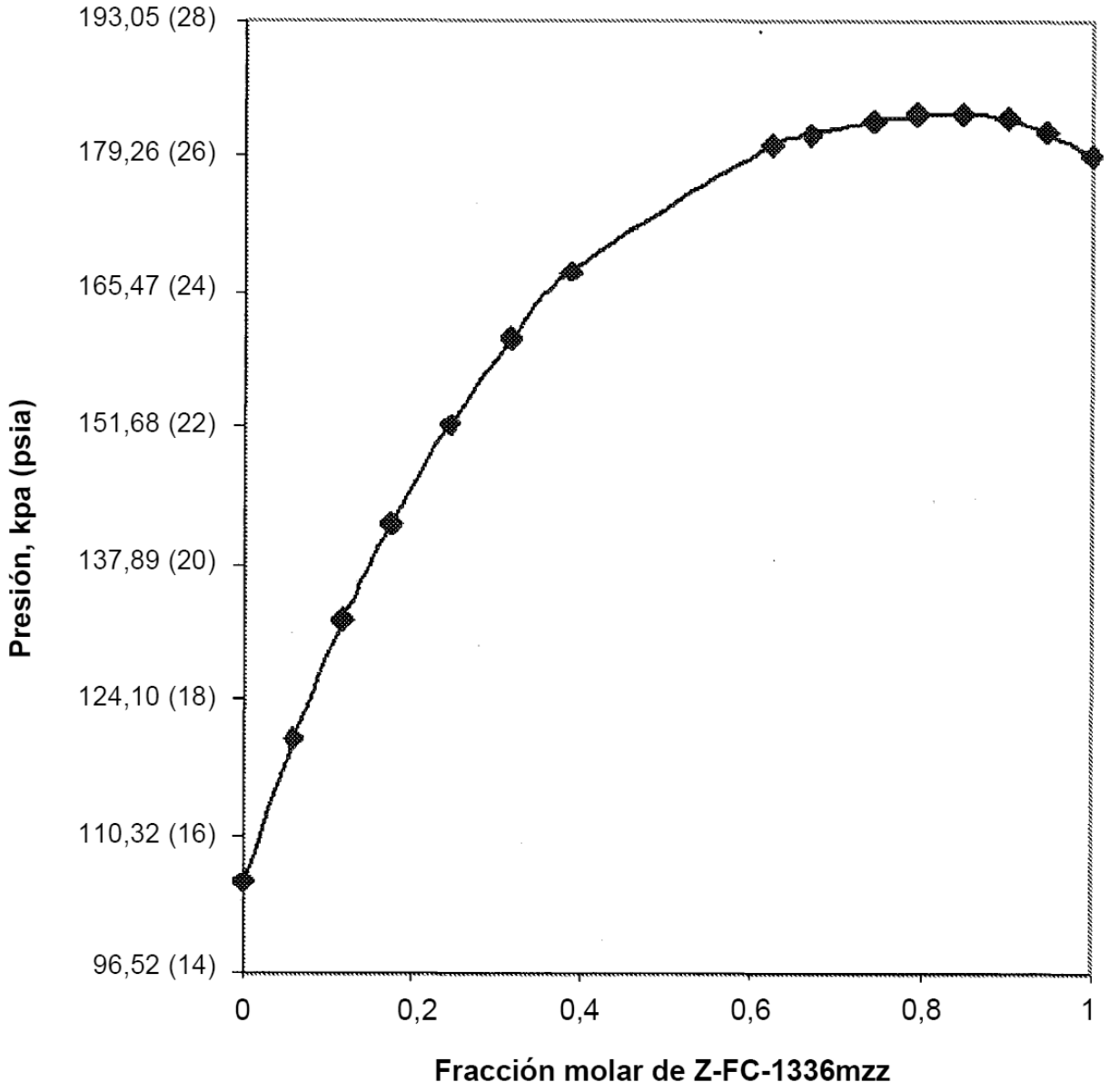
193,05 (28)
179,26 (26)
165,47 (24)
151,68 (22)
137,89 (20)
124,10 (18)
110,32 (16)
96,52 (14)
Presión, kpa (psia)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Fracción molar de Z-FC-1336mzz

Fig. 3