

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 586**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04** (2006.01)

**C09K 3/30** (2006.01)

**C11D 7/50** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2008 PCT/US2008/076786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2009 WO09110926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2008 E 08873061 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2252670**

54 Título: **Composición de tipo azeotrópico de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno y trans-1,2-dicloroetileno**

30 Prioridad:

**07.03.2008 US 44056**

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

**28.07.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)  
900 First Avenue, Bldg. 4-2  
King of Prussia PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, BENJAMIN, B.;  
BONNET, PHILIPPE;  
VAN HORN, BRETT, L. y  
ELSHEIKH, MAHER, Y.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 627 586 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

Composición de tipo azeotrópico de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno y trans-1,2-dicloroetileno

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de tipo azeotrópico de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HCFO-1233zd) y trans-1,2-dicloroetileno (TDCE) y sus usos.

### Antecedentes

10 Los fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado extenso uso en la industria en varias aplicaciones, que incluyen como refrigerantes, propulsores de aerosol, agentes de soplado, medio de transferencia de calor, y dieléctricos gaseosos. Debido a los posibles problemas medioambientales asociados con el uso de algunos de estos fluidos, incluidos los relativamente altos potenciales de calentamiento global asociados a ellos, es deseable usar fluidos que tienen bajo o incluso cero potencial de disminución del ozono. Adicionalmente, es deseable el uso de fluidos de un solo componente o mezclas azeotrópicas, que no se fraccionan en la ebullición o evaporación. Sin embargo, la identificación de mezclas nuevas, medioambientalmente seguras, que no se fraccionan es complicada debido al hecho de que la formación de azeótropo no es fácilmente predecible.

15 La industria está buscando continuamente nuevas mezclas basadas en fluorocarbonos que ofrezcan alternativas y se consideren sustitutos medioambientalmente seguros para los CFCs y HCFCs.

20 El protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono, firmado en octubre de 1987, ordena la eliminación gradual de uso de clorofluorocarbonos (CFCs). Materiales más "respetuosos" con la capa de ozono, tales como hidrofluorocarbonos (HFCs), por ejemplo, HFC-134a reemplazaron a los clorofluorocarbonos. Estos últimos compuestos han resultado ser gases de efecto invernadero, que provocan el calentamiento global y se regularon por el Protocolo de Kioto sobre Cambio Climático, firmado en 1998. Los materiales de reemplazo emergentes, hidrofluoropropenos, se mostró que eran medioambientalmente aceptables, es decir, tienen cero potencial de disminución del ozono (ODP) y aceptable bajo GWP.

25 Los refrigerantes de reemplazo actualmente propuestos para hidrofluorocarbonos tales como HFC-134a incluyen HFC-152a, hidrocarburos puros tales como butano o propano, o refrigerantes "naturales" tales como CO<sub>2</sub>. Muchos de estos reemplazos sugeridos son, inflamables, y/o tienen baja eficiencia energética. Por lo tanto, se buscan nuevos refrigerantes alternativos. Los materiales de fluoroolefina tales como hidrofluoropropenos y/o hidroclorofluoropropenos han generado interés como sustitutos de HFCs.

30 El documento US2007/0010592 se refiere a varios usos de fluoroalquenos, que incluyen tetrafluoropropenos, particularmente HFO-1234, en varias aplicaciones, incluyendo como agentes de soplado. El documento US2006/266975 describe composiciones de 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno para uso en refrigeración y sistemas de aire acondicionado, particularmente en sistemas de compresor centrífugo

35 El objeto de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones que puedan servir como refrigerante y fluidos de transferencia de calor, así como agentes de soplado, limpiadores de disolvente, etc., que proporcionen características únicas para satisfacer las demandas de bajo o nulo potencial de disminución del ozono y menor potencial de calentamiento global en comparación con los actuales HFCs.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación del Log de la Presión frente a la Temperatura

La Figura 2 es una representación de la Temperatura frente a la Fracción molar de TDCE

### 40 Descripción de realizaciones preferidas

Los presentes inventores han desarrollado varias composiciones que ayudan a satisfacer la necesidad continua de alternativas a CFCs y HCFCs. Según ciertas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de tipo azeotrópico que comprenden 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HCFO-1233zd) y trans-1,2-dicloroetileno (TDCE). El término HCFO-1233zd se usa aquí genéricamente para referirse a 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno, independientemente de si es la forma cis o trans y por lo tanto incluye dentro de su alcance cis-HCFO-1233zd, trans-HCFO-1233zd, y todas las combinaciones y mezclas de éstos.

50 Las composiciones preferidas de la invención tienden tanto a ser no inflamables como a exhibir potenciales de calentamiento global relativamente bajos ("GWPs"). Por consiguiente, los solicitantes han reconocido que tales composiciones se pueden usar con gran ventaja en varias aplicaciones, incluyendo como sustitutos de CFCs, HCFCs y HFCs (tales como HCFC 123, HFC 134a, HFC 245fa, HFC 365mfc, etc.) en refrigerante, aerosol, y otras aplicaciones.

Adicionalmente, los solicitantes han reconocido sorprendentemente que se pueden formar composiciones de tipo

azeotrópico de HCFO-1233zd y TDCE. Por consiguiente, en otras realizaciones, la presente invención proporciona métodos para producir una composición de tipo azeotrópico que comprende combinar HFO-1233zd y TDCE en cantidades efectivas para producir una composición de tipo azeotrópico.

- 5 Además, los solicitantes han reconocido que las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención exhiben propiedades que las hacen ventajosas para uso como, o en, composiciones refrigerantes y en agentes de soplado de espuma. Por consiguiente, en otras realizaciones más, la presente invención proporciona composiciones refrigerantes y/o agentes de soplado, y disolventes que comprenden una composición de tipo azeotrópico de HCFO-1233zd y TDCE.

### Composiciones de tipo azeotrópico

- 10 Tal como se usa aquí, la expresión "de tipo azeotrópico" se pretende en su sentido amplio que incluya tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. De principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido está definido 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 del líquido y la composición del vapor son iguales a la presión y temperatura indicadas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica son de punto de ebullición constante y no se pueden separar durante un cambio de fase.

- 20 Las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas de tipo azeotrópico, o componentes adicionales que no están en el primer corte de destilación. El primer corte de destilación es el primer corte tomado después de que la columna de destilación muestra funcionamiento en estado estacionario en condiciones de reflujo total. Un modo de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema de tipo azeotrópico para estar fuera de esta invención es destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones en las que se esperaría separar una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla que contiene el componente adicional es de tipo no azeotrópico, el componente adicional se fraccionará de los componentes de tipo azeotrópico. Si la mezcla es de tipo azeotrópico, se obtendrá una cantidad finita de un primer corte de destilación que contiene todos los componentes de la mezcla que es de punto de ebullición constante o se comporta como una sola sustancia.

- 30 Se deduce de esto que otra característica de las composiciones de tipo azeotrópico es que hay un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeotrópico o de punto de ebullición constante. Se pretende que todas estas composiciones estén cubiertas por las expresiones "de tipo azeotrópico" y "punto de ebullición constante". Como ejemplo, es bien conocido que a diferentes presiones, la composición de un azeótropo dado variará por lo menos ligeramente, al igual que el punto de ebullición de la composición. De este modo, un azeótropo de A y B representa un tipo único de relación, pero con una composición variable dependiendo de la temperatura y/o la presión. Se deduce que, para composiciones de tipo azeotrópico, hay un intervalo de composiciones que contiene los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeotrópico. Se pretende que todas estas composiciones estén cubiertas por la expresión de tipo azeotrópico tal como se usa aquí.

Está bien reconocido en la técnica que no es posible predecir la formación de azeótropos. Los solicitantes han descubierto de forma inesperada que el HCFO-1233zd y el TDCE forman azeótropos o mezclas de tipo azeotrópico.

- 40 Según ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención comprenden, y preferentemente consisten esencialmente en, cantidades de tipo azeotrópico efectivas de una combinación de HCFO-1233zd y TDCE. La expresión "cantidades de tipo azeotrópico efectivas" tal como se usa aquí se refiere a la cantidad de cada componente que, al combinarse con el otro componente, da como resultado la formación de una composición de tipo azeotrópico de la presente invención. Preferentemente, las presentes composiciones de tipo azeotrópico comprenden, y preferentemente consisten esencialmente en, de alrededor de 25 a alrededor de 89 por ciento en moles de HCFO-1233zd y de alrededor de 11 a alrededor de 75 por ciento en moles de TDCE. A menos que se indique lo contrario, los porcentajes molares descritos aquí se basan en los moles totales de HCFO-1233zd y TDCE en una composición.

Las composiciones de tipo azeotrópico descritas aquí preferentemente tienen un punto de ebullición de alrededor de 19,6°C a alrededor de 25,4°C a una presión de alrededor de 101,3 kPa (14,7 psia).

- 50 Las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención se pueden producir combinando cantidades de tipo azeotrópico efectivas de HCFO-1233zd y TDCE. Cualquiera de una amplia variedad de métodos conocidos en la técnica para combinar dos o más componentes para formar una composición se puede adaptar para su uso en los presentes métodos para producir una composición de tipo azeotrópico. Por ejemplo, el HCFO-1233zd y el TDCE se pueden mezclar, combinar o poner en contacto de cualquier otra forma a mano y/o con máquina, como parte de una reacción y/o procedimiento discontinuo o continuo, o vía combinaciones de dos o más de tales etapas. A la luz de la presente descripción, los expertos en la técnica fácilmente serán capaces de preparar composiciones de tipo azeotrópico según la presente invención sin excesiva experimentación.

### Aditivos de la composición

Las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención pueden incluir adicionalmente cualquiera de una variedad de aditivos opcionales que incluyen estabilizantes, pasivantes de metales, inhibidores de la corrosión, y similares.

- 5 En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden adicionalmente un lubricante. Se puede usar cualquiera de una variedad de lubricantes convencionales en las composiciones de la presente invención. Un requisito importante para el lubricante es que, cuando se usa en un sistema refrigerante, debe haber suficiente lubricante que regrese al compresor del sistema de tal modo que el compresor esté lubricado. De este modo, la idoneidad de un lubricante para cualquier sistema dado está determinada en parte por las características del refrigerante/lubricante y en parte por las características del sistema en el que se pretende usar.
- 10 Los ejemplos de lubricantes apropiados incluyen aceite mineral, alquilbencenos, ésteres de polialcohol, incluyendo polialquilenglicoles, aceite PAG y similares. El aceite mineral, que comprende aceite de parafina o aceite nafténico, está disponible comercialmente. Los aceites minerales comercialmente disponibles incluyen Witco LP 250 (marca registrada) de Witco, Zerol 300 (marca registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco y Calumet RO 15 de Calumet. Los lubricantes de alquilbenceno comercialmente disponibles incluyen Zerol 150 (marca comercial registrada). Los ésteres comercialmente disponibles 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 preferidos incluyen polialquilenglicoles y ésteres. Ciertos lubricantes más preferidos incluyen polialquilenglicoles.

### 20 Usos de las Composiciones

Las presentes composiciones tienen utilidad en una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, una realización de la presente invención se refiere a composiciones refrigerantes que comprenden las presentes composiciones de tipo azeotrópico.

- 25 Las composiciones refrigerantes de la presente invención se pueden usar en cualquiera de una amplia variedad de sistemas de refrigeración incluyendo sistemas de aire acondicionado, refrigeración, bomba de calor, enfriador, HVAC y similares. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención se usan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para uso con un refrigerante de HCFC, tal como, por ejemplo, HCFC 123. Las composiciones preferidas de la presente invención tienden a presentar muchas de las características deseables de HCFC 123 y otros refrigerantes de HFC, incluyendo un GWP que es tan bajo o menor que el de los refrigerantes de HFC convencionales y una capacidad que es tan alta o más alta que la de tales refrigerantes. Además, la naturaleza relativamente constante del punto de ebullición de las composiciones de la presente invención las hace aún más deseables que ciertos HFCs convencionales para su uso como refrigerantes en muchas aplicaciones.
- 30

- En ciertas otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones se usan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para su uso con un refrigerante de CFC. Las composiciones de refrigeración preferidas de la presente invención se pueden usar en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante usado convencionalmente con refrigerantes de CFC, tales como aceites minerales, aceites de silicona, aceites de polialquilenglicol y similares, o se puede usar con otros lubricantes tradicionalmente usados con refrigerantes de HFC. Tal como se usa aquí, la expresión "sistema de refrigeración" se refiere generalmente a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de dicho sistema o aparato, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, enfriadores, sistemas de refrigeración de transporte, sistemas de refrigeración comercial y similares.
- 35
- 40

- Se puede usar en la presente invención cualquiera de una amplia gama de métodos para introducir las presentes composiciones refrigerantes en un sistema de refrigeración. Por ejemplo, un método comprende acoplar un recipiente de refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y encender el compresor del sistema de refrigeración para introducir el refrigerante en el sistema. En tales realizaciones, el recipiente de refrigerante se puede colocar en una escala tal que la cantidad de composición refrigerante que entra en el sistema puede ser monitorizada. Cuando se ha introducido una cantidad deseada de composición refrigerante en el sistema, se detiene la carga. Alternativamente, se dispone comercialmente de una amplia gama de herramientas de carga, conocidas por los expertos en la técnica. Por consiguiente, a la luz de la descripción anterior, los expertos en la técnica fácilmente serán capaces de introducir las composiciones refrigerantes de la presente invención en sistemas de refrigeración según la presente invención sin excesiva experimentación.
- 45
- 50

- Según ciertas otras realizaciones, la presente invención proporciona sistemas de refrigeración que comprenden un refrigerante de la presente invención y métodos para producir calentamiento o enfriamiento por condensación y/o evaporación de una composición de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos para enfriar un artículo según la presente invención comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición de tipo azeotrópico de la presente invención y a continuación evaporar dicha composición refrigerante en la proximidad del artículo a enfriar. Ciertos métodos preferidos para calentar un artículo comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición de tipo azeotrópico de la presente invención en la proximidad del artículo a calentar y a continuación evaporar dicha composición refrigerante. A la luz
- 55

de la presente descripción, los expertos en la técnica fácilmente serán capaces de calentar y enfriar artículos según las presentes invenciones sin excesiva experimentación.

5 En otra realización, las composiciones de tipo azeotrópico de esta invención se pueden usar como propulsores en composiciones pulverizables, ya sea solas o en combinación con propulsores conocidos. La composición propulsora comprende, más preferentemente consiste esencialmente en, y, aún más preferentemente, consiste en las composiciones de tipo azeotrópico 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 apropiados para ser pulverizados incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, aerosoles para el cabello, limpiadores y agentes de pulido, así como materiales medicinales tales como medicamentos antiasma y antihalitosis.

10 Otra realización más de la presente invención se refiere a un agente de soplado que comprende una o más composiciones de tipo azeotrópico de la invención. En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumables, y preferentemente composiciones de espuma de poliuretano y poliisocianurato, y métodos para preparar espumas. En tales realizaciones de espuma, una o más de las presentes composiciones de tipo azeotrópico están incluidas como un agente de soplado en una composición espumable, composición que preferentemente incluye uno o más componentes adicionales capaces de reaccionar y formar espuma en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura celular, como es bien conocido en la técnica. Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, se puede usar o adaptar para su uso según las realizaciones de espuma de la presente invención.

15 Otra realización de esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto termoplástico espumado es como sigue: Preparar una composición de polímero espumable mezclando conjuntamente componentes que comprenden composición de polímero espumable en cualquier orden. Típicamente, se prepara una composición polimérica espumable plastificando una resina polimérica y a continuación mezclando componentes de una composición de agente de soplado a una presión inicial. Un procedimiento común de plastificar una resina polimérica es la plastificación térmica, que implica calentar una resina polimérica lo suficiente para suavizarla suficientemente para mezclar en una composición de agente de soplado. Generalmente, la plastificación térmica implica calentar una resina de polímero termoplástico a o cerca de su temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), o temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) para polímeros cristalinos.

20 Otros usos de las presentes composiciones de tipo azeotrópico incluyen el uso como disolventes, agentes de limpieza y similares. Los ejemplos incluyen desengrasado con vapor, limpieza de precisión, limpieza de componentes electrónicos, limpieza en seco, limpieza por erosión con disolvente, disolventes portadores para depositar lubricantes y agentes de liberación, y otro disolvente o tratamiento superficial. Los expertos en la técnica fácilmente serán capaces de adaptar las presentes composiciones para uso en tales aplicaciones sin excesiva experimentación.

### 35 Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos que se pretende que sean ilustrativos, pero no limitantes de ninguna manera.

#### Ejemplo 1

40 Una celda de alta presión equipada con un manómetro certificado se evacuó por medio de una bomba de vacío para retirar todos los gases permanentes. Se cargaron a continuación 10 g de formiato de metilo en la celda por medio de una bomba de jeringa de acero inoxidable. La bomba metálica se colocó en un agitador orbital en el que la temperatura se controló con una precisión de 0,1°C. La presión se midió a 16, 22 y 32°C. A cada temperatura se midió la presión después de una hora como mínimo para alcanzar el equilibrio. La precisión del manómetro era ± 0,68 kPa (0,1 psia). Para confirmar que los gases permanentes no estaban interfiriendo con la medida de la presión, se representó ln P frente a 1000/T. Se consiguió un buen ajuste lineal con R<sup>2</sup>=0,9999, lo que indicaba que no estaban implicados gases permanentes.

El punto de ebullición se puede calcular usando la siguiente ecuación suponiendo que la presión ambiente es 101,3 kPa (14,7 psia),

$$\ln P = a + b / T$$

50 A partir de la representación de ln P frente a 1000/T, se calculó que el punto de ebullición del formiato de metilo era 31°C, lo cual es consistente con la bibliografía.

El ejemplo 1 valida la integridad del equipo usado.

#### Ejemplo 2: HFCO-1233zd y Trans-1, 2-dicloroetileno

Se cargaron a continuación 16,1 g de HFCO-1233zd en una celda de alta presión por medio de una bomba de

5 jeringa de acero inoxidable. Se añadió trans-1,2-dicloroetileno en un incremento de entre 0,3 y 3 gramos. Una vez completada la adición de trans-1,2-dicloroetileno, la celda de alta presión se pesó cuidadosamente; se hizo vacío cuidadosamente en todas las conducciones de modo que los gases permanentes y el trans-1,2-dicloroetileno residual no contribuyeran a las medidas de PTx (presión). La presión de vapor se midió a 16°, 32° y 49°C y el punto de ebullición se calculó usando la ecuación 1 suponiendo la presión atmosférica de 101,3 kPa (14,7 psia). Los resultados se muestran en la Figura 2 y la Tabla 1.

Tabla 1 Puntos de ebullición del sistema binario de HCFO 1233zd y trans-1,2-dicloroetileno

Fracción molar		Punto de ebullición
1233zd	TDCE	°C
0,89	0,11	19,6
0,80	0,20	20,6
0,72	0,28	21,4
0,66	0,34	22,2
0,61	0,39	22,9
0,55	0,45	23,5
0,51	0,49	24,1
0,46	0,54	24,7
0,42	0,58	25,1
0,39	0,61	25,7
0,33	0,67	26,0
0,25	0,75	25,4

10 Las representaciones de presión isotérmica de la Figura 1 evidencian las propiedades de tipo azeotrópico de la combinación de la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de tipo azeotrópico que comprende cantidades efectivas de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno y trans-1,2-dicloroetileno.
- 5 2. La composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1, que consiste esencialmente en de alrededor de 25 a alrededor de 89 por ciento en moles de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno y de alrededor de 11 a alrededor de 75 por ciento en moles de trans-1,2-dicloroetileno.
3. La composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1 que tiene un punto de ebullición de alrededor de 19,6°C a alrededor de 25,4°C a una presión de alrededor 101,3 kPa (14,7 psia).
4. La composición de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un lubricante.
- 10 5. La composición de la reivindicación 4, en la que dicho lubricante se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral, alquilbencenos, ésteres de polialcohol, polialquilenglicoles y combinaciones de dos o más de los mismos.
6. Una composición refrigerante que comprende una composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1.
7. Un sistema de refrigeración que comprende un refrigerante de la reivindicación 6.
- 15 8. Un método para enfriar un artículo que comprende condensar una composición refrigerante de la reivindicación 6 y a continuación evaporar dicha composición refrigerante en la proximidad del artículo a enfriar.
9. Un método para calentar un artículo que comprende condensar una composición refrigerante de la reivindicación 6 en la proximidad del artículo a calentar y a continuación evaporar dicha composición refrigerante.
- 20 10. Una composición pulverizable que comprende un material a pulverizar y un propulsor que comprende una composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1.
11. Una composición pulverizable según la reivindicación 10, en la que la composición pulverizable es un aerosol.
12. Un agente de soplado que comprende una composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1.
13. Un disolvente que comprende una composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1.

25

Figura 1

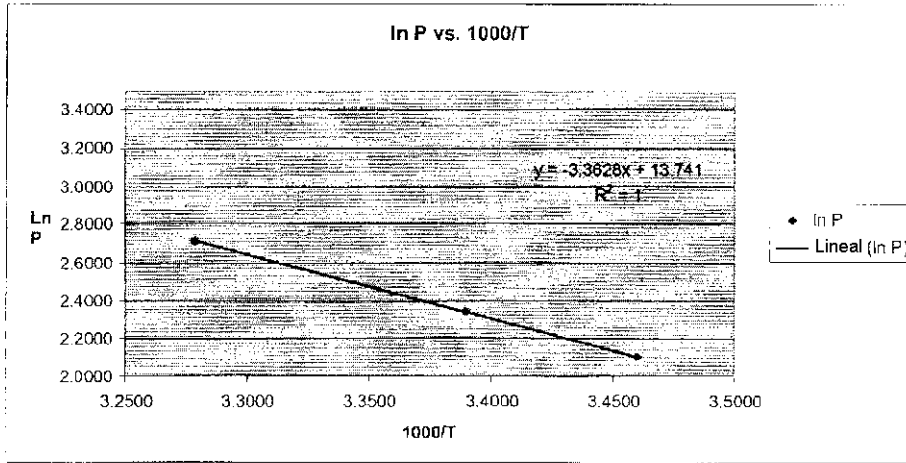


Figura 2

