



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0809736-4 B1



(22) Data do Depósito: 12/06/2008

(45) Data de Concessão: 19/03/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA PRODUZIR REFRIGERAÇÃO

(51) Int.Cl.: C12Q 1/68; G01N 33/53; A61K 38/00; C07K 2/00.

(30) Prioridade Unionista: 12/06/2007 US 60/934,199; 12/06/2007 US 60/934,209; 18/06/2007 US 60/936,082; 28/06/2007 US 60/937,590.

(73) Titular(es): E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

(72) Inventor(es): MARK L. ROBIN.

(86) Pedido PCT: PCT US2008066621 de 12/06/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/154612 de 18/12/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/10/2009

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES E PROCESSOS PARA PREPARAR UM TERMOPLÁSTICO OU ESPUMA TERMORRÍGIDA, PARA PRODUZIR REFRIGERAÇÃO, PARA PRODUZIR UM PRODUTO AEROSSOL E PARA EXTINGUIR OU SUPRIMIR O FOGO São divulgadas composições azeotrópicas ou similares a azeótropo. As composições azeotrópicas ou similares a azeótropo são misturas de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno com metil formato, n-pentano, 2- metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluorpropano, n-butano e isobutano. Também é divulgado um processo para preparar um termoplástico ou espuma termorrígida usando-se tais composições azeotrópicas ou similares a azeótropo como agentes de expansão. Também é divulgado um processo para produzir refrigeração usando-se tais composições azeotrópicas ou similares a azeótropo. Também é divulgado um processo para uso como solvente de tais composições azeotrópicas ou similares a azeótropo. Também é divulgado um processo para produzir um produto aerossol usando-se tais composições azeotrópicas ou similares a azeótropo. Também é divulgado um processo para uso de tais composições azeotrópicas ou similares a azeótropo como meio de transferência de calor. Também é divulgado um processo para extinguir ou suprimir o fogo usando-se tais composições azeotrópicas ou similares a azeótropo. Também é divulgado um processo para uso de tais composições azeotrópicas ou similares a azeótropo como dielétricos.

“COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA PRODUZIR REFRIGERAÇÃO”**REFERENCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO**

[001] Este pedido reivindica prioridade dos pedidos de patente US 60/934199 e 60/934209 depositados em 12 de junho de 2007, pedido de patente US 6082 depositado em 18 de junho de 2007, pedido de patente US 601937590 depositado em 28 de junho de 2007, pedido de patente US 00/970387 e 60/970384 depositado em 6 de setembro de 2007, e pedido de patente US 60/993241 depositado em 11 de setembro de 2007.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção se refere a composições azeotrópicas ou similares a azeótropo de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[003] Muitas indústrias têm trabalhado desde as últimas décadas para encontrar substitutos para os clorofluorcarbonos (CFCs) e hidroclorofluorcarbonos (HCFCs) que destroem a camada de ozônio. Os CFCs e HCFCs têm sido empregados em uma ampla variedade de aplicações, incluindo seu uso como propelentes aerossol, refrigerantes, agentes de limpeza, agentes de expansão para espumas termoplásticas e termorrígidas, meios de transferência de calor, dielétricos gasosos, agentes para extinção ou supressão do fogo, fluidos de trabalho em ciclo de força, meios de polimerização, fluidos para remoção de particulados, fluidos carreadores, agentes abrasivos para polimento e agentes de secagem por deslocamento. Na busca por substitutos para estes compostos versáteis, muitas indústrias se voltaram para o uso dos hidrofluorcarbonos (HFCs).

[004] Os HFCs não contribuem para a destruição do ozônio estratosférico, mas trazem preocupações devido à contribuição destes para o “efeito estufa”, isto é, eles contribuem para o aquecimento global. Como resultado desta contribuição para o aquecimento global, os HFCs estão sob

condições de exame detalhado e seu uso difundido poderá ser limitado no futuro. Dessa forma, há uma necessidade para composições que não contribuam para a destruição do ozônio estratosférico e que também apresentem baixo potencial de aquecimento global (GWPs). Acredita-se que certas hidrofluor olefinas, como 1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno (CF₃CH=CHCF₃, FC-1336mzz), satisfaçam ambas as necessidades.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[005] A presente invenção inclui sete diferentes tipos de misturas azeotrópicas ou similares a azeótropo.

[006] A presente invenção também fornece uma composição que consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) metanoato de metila; sendo que o metanoato de metila está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[007] A presente invenção também fornece uma composição que consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) n-pentano; sendo que o n-pentano está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[008] A presente invenção também fornece uma composição que consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) 2-metilbutano; sendo que o 2-metilbutano está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[009] A presente invenção também fornece uma composição que consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) trans-1,2-dicloroetileno; sendo que o trans-1,2-dicloroetileno está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0010] A presente invenção também fornece uma composição que consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) 1,1,1,3-pentafluoropropano (CF₃CH₂CF₂H, HFC-245fa); sendo que o 1,1,1,3-pentafluoropropano está

presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0011] A presente invenção também fornece uma composição que consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) n-butano; sendo que o n-butano está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0012] A presente invenção também fornece uma composição que consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) 2-metilpropano; sendo que o 2-metilpropano está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

BREVE RESUMO DAS FIGURAS

[0013] Figura 1: a figura 1 é uma representação gráfica das composições similares a azeótropo que consistem essencialmente em E-FC-1336mzz e metanoato de metila a uma temperatura de cerca de 20°C.

[0014] Figura 2: a figura 2 é uma representação gráfica de um azeótropo e composições similares a azeótropo que consistem essencialmente em E-FC-1336mzz e n-pentano a uma temperatura de cerca de 20 °C.

[0015] Figura 3: a figura 3 é uma representação gráfica de um azeótropo e composições similares a azeótropo que consistem essencialmente em E-FC-1336mzz e isopentano a uma temperatura de cerca de 20 °C.

[0016] Figura 4: a figura 4 é uma representação gráfica das composições similares a azeótropo que consistem essencialmente em E-FC-1336mzz e trans-1,2-dicloroetileno a uma temperatura de cerca de 20 °C.

[0017] Figura 5: a figura 5 é uma representação gráfica das composições similares a azeótropo que consistem essencialmente em E-FC-1336mzz e HFC-245fa a uma temperatura de cerca de 20 °C.

[0018] Figura 6: a figura 6 é uma representação gráfica de um azeótropo e composições similares a azeótropo que consistem essencialmente

em E-FC-1336mzz e n-butano a uma temperatura de cerca de 20 °C.

[0019] Figura 7: a figura 7 é uma representação gráfica de um azeótropo e composições similares a azeótropo que consistem essencialmente em E-FC-1336mzz e isobutano a uma temperatura de cerca de 20 °C.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0020] Em muitas aplicações, é desejável o uso de um único componente puro ou uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo. Por exemplo, quando a composição de agente de expansão (também conhecido como agentes de expansão de espuma ou composições de expansão de espuma) não é um único componente puro ou uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo, a composição pode se alterar durante sua aplicação no processo de formação de espuma. Tal alteração na composição poderia afetar o processamento de forma prejudicial ou apresentar fraco desempenho na aplicação. Também, nas aplicações de refrigeração, um refrigerante é frequentemente perdido durante a operação através de respingos nos túneis lacrados, conexões de mangueiras, juntas soldadas e linhas rompidas. Além disso, o refrigerante pode ser liberado para a atmosfera durante os procedimentos de manutenção nos equipamentos de refrigeração. Se o refrigerante não é um único componente puro ou uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo, a composição refrigerante pode se alterar quando gotejada ou descarregada na atmosfera a partir do equipamento de refrigeração. A alteração na composição refrigerante pode tornar o refrigerante inflamável ou apresentar pouco desempenho na refrigeração. Consequentemente há uma necessidade para uso de misturas azeotrópicas ou similares a azeótropo nestas e em outras aplicações: por exemplo, misturas azeotrópicas ou similares a azeótropo que contêm E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno (E-CF₃CH=CHCF₃, E-FC-1336mzz).

[0021] Antes de fornecer detalhes das realizações descritas abaixo,

alguns termos são definidos ou esclarecidos.

[0022] F-1336mzz pode existir como uma das duas configurações de isômeros, E ou Z. FC-1336mzz, como usado no presente pedido refere-se aos isômeros, Z-FC-1336mzz ou E-FC-1336mzz, bem como quaisquer combinações ou misturas de tais isômeros.

[0023] Como usado no presente pedido, os termos “compreende”, “que compreende”, “inclui”, “que inclui”, “tem”, “que tem”, ou qualquer outra variação destes, são destinadas a cobrir uma inclusão não exclusiva. Por exemplo, um processo, um método, um instrumento que compreende uma lista de elementos não está necessariamente limitado apenas àqueles elementos, mas pode incluir outros elementos não expressamente listados ou inerentes a tal processo, método, artigo ou instrumento. Além disso, a menos que expressamente declarado em contrário, “ou” refere-se a uma inclusão e não a uma exclusão. Por exemplo, uma condição A ou B é satisfeita por qualquer um dos seguintes: A é verdadeiro (ou presente) e B é falso (ou não presente), A é falso (ou não presente) e B é verdadeiro (ou presente), e ambos, A e B são verdadeiros (ou presentes).

[0024] Também, o uso de “um” ou “uma” são empregados para descrever elementos e componentes descritos no presente pedido. Isto é feito meramente por conveniência e para fornecer um sentido geral do escopo da invenção. Esta descrição poderia incluir um ou pelo menos um, e a forma singular também inclui a forma plural, a menos que seja óbvio que tenha significado de outra forma.

[0025] A menos que definido de outra forma, termos técnicos e científicos usados no presente possuem o mesmo significado como comumente entendido por um técnico no assunto para o qual está invenção pertence. Embora métodos e materiais similares ou equivalentes àqueles descritos no presente pedido possam ser usados na prática ou testes das

realizações da presente invenção, os métodos e materiais adequados estão descritos no presente pedido. Todas as publicações, pedidos de patente, patentes e outras referências citadas no presente pedido são integralmente incorporadas como referência, a menos que uma passagem específica seja citada. No caso de conflito, o presente relatório descritivo, incluindo definições, será determinante. Além disso, os materiais, métodos e exemplos são apenas ilustrativos e não têm a intenção de limitação.

[0026] E-FC-1336mzz é um composto conhecido, e seu método de preparação foi divulgado, por exemplo, em Dawoodi, *et. al*, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1982), (12), 696-8, integralmente incorporado ao presente pedido como referência.

[0027] Este pedido inclui composições azeotrópicas ou similares a azeótropo que compreendem E-FC-1333mzz.

[0028] Em algumas realizações desta invenção, a composição consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) metanoato de metila; sendo que o metanoato de metila está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0029] Em algumas realizações desta invenção, a composição consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) n-pentano; sendo que o n-pentano está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0030] Em algumas realizações desta invenção, a composição consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) isopentano; sendo que o isopentano está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0031] Em algumas realizações desta invenção, a composição consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) trans-1,2-dicloroetileno; sendo que o trans-1,2-dicloroetileno está presente em uma quantidade efetiva

para formar uma mistura similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0032] Em algumas realizações desta invenção, a composição consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) HFC-245fa; sendo que o HFC-245fa está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0033] Em algumas realizações desta invenção, a composição consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) n-butano; sendo que o n-butano está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0034] Em algumas realizações desta invenção, a composição consiste essencialmente em (a) E-FC-1336mzz e (b) 2-metil-propano; sendo que o 2-metil-propano está presente em uma quantidade efetiva para formar uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo com E-FC-1336mzz.

[0035] Por quantidade efetiva entende-se uma quantidade que quando combinada com E-FC-1336mzz resulta na formação de uma mistura azeotrópica ou similar a azeótropo. Esta definição inclui quantidades de cada componente, cujas quantidades podem variar dependendo da pressão aplicada à composição, contanto que as composições azeotrópicas ou similares a azeótropo continuem a existir em diferentes pressões, mas com possíveis diferentes pontos de ebulição. Portanto, a quantidade efetiva inclui as quantidades que podem ser expressas em peso ou porcentagem molar de cada componente da composição da presente invenção, que formam a composição azeotrópica ou similar a azeótropo com os íons em temperaturas e pressões além das descritas acima.

[0036] Como é reconhecido na técnica, uma composição azeotrópica é uma mistura de dois ou mais componentes diferentes que quando na forma líquida mediante uma dada pressão, ferverá a uma temperatura substancialmente constante, cuja temperatura pode ser maior ou menor que a

temperatura de ebulição dos componentes individuais, e que fornecerá uma composição em vapor essencialmente idêntica à composição líquida como um todo, submetida à ebulição. (consulte, por exemplo, M. F. Doherty e M. F. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill (Nova York), 2001, 185-186, 351.359).

[0037] Consequentemente, as características essenciais de uma composição azeotrópica são aquelas a uma dada pressão, o ponto de ebulição da composição líquida é fixo e da composição em vapor acima daquele da composição em ebulição é essencialmente aquele da composição líquida em ebulição como um todo (isto é, não ocorre nenhum fracionamento dos componentes da composição líquida). Também é reconhecido na técnica que tanto o ponto de ebulição como as porcentagens em peso de cada componente da composição azeotrópica podem se alterar quando a composição azeotrópica é submetida à ebulição em diferentes pressões. Dessa forma, a composição azeotrópica pode ser definida em termos da relação única que existe entre os componentes ou em termos das variações dos componentes da composição, ou em termos das porcentagens exatas de peso de cada componente da composição caracterizada pelo ponto de ebulição fixo a uma pressão específica.

[0038] Para os propósitos desta invenção, uma composição similar a azeótropo significa uma composição que se comporta como uma composição azeotrópica (isto é, tem características de ebulição constante ou uma tendência a não fracionar mediante ebulição ou evaporação). Portanto, durante a ebulição ou evaporação, as composições líquidas ou em vapor, se caso se alteram, isto ocorre apenas a uma quantidade mínima ou insignificante. Isto será comparado com composições não similares a azeótropo, nas quais durante a ebulição ou evaporação, as composições líquidas ou em vapor se alteram a um grau substancial.

[0039] Adicionalmente, composições similares a azeótropo exibem pressão de ponto de condensação e pressão de ponto de fervura sem pressão virtualmente diferencial. Isto quer dizer que a diferença na pressão do ponto de condensação e do ponto de fervura a uma dada temperatura terá um valor menor. Nesta invenção, as composições com uma diferença na pressão do ponto de condensação e do ponto de fervura menor ou igual a 5% (com base na pressão do ponto de fervura) são consideradas similares a azeótropo.

[0040] É reconhecido nesta área que quando a volatilidade relativa de um sistema alcança 1,0, o sistema é definido como formador de uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo. A volatilidade relativa é a razão da volatilidade do componente 1 para a volatilidade do componente 2. A razão da fração molar de um componente em vapor para aquela do líquido é a volatilidade do componente.

[0041] Para se determinar a volatilidade relativa de qualquer um dos dois componentes pode ser usado um método conhecido como método PTx. Neste procedimento, a pressão absoluta total em uma célula de volume conhecido é medida a uma temperatura constante para várias composições dos dois compostos. O uso do método PTx está descrito em detalhes em "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, nas páginas 124 a 126; incorporado ao presente pedido como referência.

[0042] Estas medidas podem ser convertidas nas composições de equilíbrio a vapor e líquida na célula PTx pelo uso de um modelo de equação de coeficiente de atividade, como equação *Non-Random, Two-Liquid* (NRTL), para representar não idealidades. O uso de uma equação de coeficiente de atividade, como equação NRTL está descrito detalhadamente em "The Properties of Gases and Liquids," 4a edição,

publicado pela McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz e Poling, nas páginas 241 a 387, e em "Phase Equilibria in Chemical Engineering," publicado pela Butterworth Publishers, 1985, escrito por Stanley M. Walas, páginas 165 a 244. Ambas as referências supracitadas são incorporadas ao presente pedido como referência. Sem se ligar a qualquer teoria ou explicação, acredita-se que a equação NRTL junto com os dados celulares PTx possam prever de maneira suficiente as volatilidades relativas das composições da presente invenção contendo E-1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e, portanto, podem prever o comportamento destas misturas em um equipamento de separação multiestágio como colunas de destilação.

[0043] Foi desenvolvido através de experimentos que o E-FC-1336mzz e o n-pentano formam composições azeotrópicas ou similares a azeótropo.

[0044] Para se determinar a volatilidade relativa deste par binário, foi usado o método PTx descrito acima. A pressão total absoluta em uma célula PTx de volume conhecido foi medida a uma temperatura constante para várias composições binárias. Estas medições foram então reduzidas para composições de equilíbrio de vapor ou líquido nas células que usam a equação NRTL.

[0045] A pressão de vapor medida *versus* as composições na célula PTx para a mistura E-FC-1336mzz/n-pentano é mostrada na figura 2, que ilustra graficamente a formação de uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo que consiste essencialmente em E-FC-1336mzz e n-pentano, conforme indicado por uma mistura de cerca de 84,6 mols % de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e 15,4 mols % de n-pentano que tem a pressão mais alta sobre a variação das composições nesta temperatura. Com base nestas revelações, foi calculado que E-FC1336mzz e n-pentano formam composições azeotrópicas na faixa de cerca de 82,2 mols % a

cerca de 95,3 mols % de E-FC-1336mzz e de cerca de 17,8 mols % a cerca de 4,7 mols % de n-pentano (que formam composições azeotrópicas que entram em ebulição a uma temperatura de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C a uma pressão de cerca de 4,5 psi (31kPa) a cerca de 139 psia (958 kPa)). Algumas realizações de composições azeotrópicas estão listadas na tabela 1.

TABELA 1**COMPOSIÇÕES AZEOTRÓPICAS**

Temperatura Azeotrópica (°C)	Pressão Azeotrópica (psia)	E-FC-1336mzz (% molar)	n-pentano (% molar)
-20,0	4,55 (31 kPa)	82,2	17,8
-10,0	7,36 (51 kPa)	82,5	17,5
0,0	11,4 (78 kPa)	83,0	17,0
10,0	17,0 (117 kPa)	83,7	16,3
20,0	24,6 (169kPa)	84,6	15,4
30,0	34,6 (238 kPa)	85,7	14,3
40,0	47,5 (327 kPa)	87,0	13,0
50,0	63,8 (440 kPa)	88,6	11,4
60,0	83,9 (578 kPa)	90,5	9,5
70,0	108,6 (748 kPa)	92,7	7,3
80,0	138,6 (955 kPa)	95,3	4,7

[0046] Adicionalmente, podem ser formadas composições similares a azeótropo contendo E-FC-1336mzz e n-pentano. Tais composições similares a azeótropo existem próximas a composições azeotrópicas. Algumas realizações de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 2. Realizações adicionais de composições azeotrópicas estão listadas na tabela 3.

TABELA 2**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/n-pentano	-40	88-99/1-12
E-FC-1336mzz/n-pentano	0	86-99/1-14
E-FC-1336mzz/n-pentano	20	86-99/1-14
E-FC-1336mzz/n-pentano	40	85-99/1-15
E-FC-1336mzz/n-pentano	80	84-99/1-16
E-FC-1336mzz/n-pentano	120	83-99/1-17

TABELA 3**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/n-pentano	-40	88-95/5-12
E-FC-1336mzz/n-pentano	0	86-95/5-14
E-FC-1336mzz/n-pentano	20	86-95/5-14
E-FC-1336mzz/n-pentano	40	85-95/5-15
E-FC-1336mzz/n-pentano	80	10-90/10-90/ e 84-99/5-16
E-FC-1336mzz/n-pentano	120	83-95/5-17

[0047] Foi desenvolvido através de experimentos que o E-FC-1336mzz e o metanoato de metila formam composições similares a azeótropo. Para se determinar a volatilidade relativa deste par binário, foi usado o método PTx descrito acima.

[0048] A pressão total absoluta em uma célula PTx de volume conhecido foi medida a uma temperatura constante para várias composições binárias. Estas medições foram então reduzidas para composições de equilíbrio de vapor e líquido na célula que usa a equação NRTL.

[0049] A pressão de vapor medida *versus* as composições na célula PTx para a mistura E-FC-1336mzz/metanoato de metila é mostrada na figura 1, que ilustra graficamente a formação de composições similares a azeótropo que consistem essencialmente em E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e metanoato de metila a 20°C, conforme indicado pelas misturas de cerca de 83 mols % a cerca de 99 mols de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e cerca de 17 a cerca de 1 mol % de metanoato de metila.

[0050] Algumas realizações de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 4.

[0051] Realizações adicionais de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 5.

TABELA 4**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	-40	96-99/1-4
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	0	95-99/1-5
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	40	92-99/1-8
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	80	86-99/1-14
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	120	73-99/1-27

TABELA 5**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	-40	98-99/1-12
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	0	97-99/1-3
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	40	95-99/1-5
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	80	92-99/1-8
E-FC-1336mzz/metanoato de metila	120	87-99/1-13

[0052] Foi desenvolvido através de experimentos que o E-FC-1336mzz e o isopentano formam composições azeotrópicas ou similares a azeótropo. Para se determinar a volatilidade relativa deste par binário, foi usado o método PTx descrito acima. A pressão total absoluta em uma célula PTx de volume conhecido foi medida a uma temperatura constante para várias composições binárias. Estas medições foram então reduzidas para composições de equilíbrio de vapor e líquido na célula que usa a equação NRTL.

[0053] A pressão de vapor medida *versus* as composições na célula PTx para a mistura E-FC-1336mzz/isopentano é mostrada na figura 3, que ilustra graficamente a formação de um azeótropo e composições similares a azeótropo de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e isopentano a 20°C, conforme indicado pelas misturas de cerca de 77,2 mols % de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e 22,8 mols % de isopentano apresentando pressão mais alta sobre a faixa das composições nesta temperatura.

[0054] Com base nestas revelações, foi calculado que E-FC1336mzz e o isopentano formam composições azeotrópicas na faixa de cerca de 76,1 mols % a cerca de 95,4 mols % de E-FC-1336mzz e de cerca de 24,9 mols % a cerca de 4,6 mols % de isopentano (que formam composições azeotrópicas que entram em ebulição a uma temperatura de cerca de -40°C a cerca de 100°C a uma pressão de cerca de 1,6 psi (11 kPa) a cerca de 218 psia (1503 kPa)). Algumas realizações de composições azeotrópicas estão listadas na tabela 6.

TABELA 6

COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO

Temperatura Azeotrópica (°C)	Pressão Azeotrópica (psia)	E-FC-1336mzz (% molar)	Isopentano (% molar)
-20,0	4,8 (33 kPa)	75,0	25,0
-10,0	7,7 (53 kPa)	75,3	24,7
0,0	12,0 (83 kPa)	75,7	24,3
10,0	17,8 (123 kPa)	76,4	23,6
20,0	25,6 (176 kPa)	77,2	22,8
30,0	35,9 (247 kPa)	78,3	21,7
40,0	49,0 (338 kPa)	79,5	20,5
50,0	65,4 (451 kPa)	81,1	18,9
60,0	85,6 (590 kPa)	83,0	17,0
70,0	110,3 (760 kPa)	85,2	14,8
80,0	140,0 (965 kPa)	88,0	12,0
90,0	175,6 (1210 kPa)	91,3	8,7
100,0	217,9 (1502 kPa)	95,4	4,6

[0055] Adicionalmente, podem ser formadas composições similares a azeótropo contendo E-FC-1336mzz e isopentano. Tais composições similares a azeótropo existem próximas a composições azeotrópicas. Algumas realizações de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 7. Realizações adicionais de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 8.

TABELA 7

COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/isopentano	-40	81-94/6-19
E-FC-1336mzz/isopentano	0	80-99/1-20

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/isopentano	40	80-99/1-20
E-FC-1336mzz/isopentano	80	79-99/1-21
E-FC-1336mzz/isopentano	100	77-99/1-23

TABELA 8**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/isopentano	-40	81-95/5-19
E-FC-1336mzz/isopentano	0	80-95/5-20
E-FC-1336mzz/isopentano	40	80-95/5-20
E-FC-1336mzz/isopentano	80	79-95/5-21
E-FC-1336mzz/isopentano	100	77-95/5-23

[0056] Foi desenvolvido através de experimentos que o E-FC-1336mzz e o trans-1,2-dicloroetileno formam composições similares a azeótropo. Para se determinar a volatilidade relativa deste par binário, foi usado o método PTx descrito acima. A pressão total absoluta em uma célula PTx de volume conhecido foi medida a uma temperatura constante para várias composições binárias. Estas medições foram então reduzidas para composições de equilíbrio de vapor e líquido na célula que usa a equação NRTL.

[0057] A pressão de vapor medida *versus* as composições na célula PTx para a mistura E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno é mostrada na figura 4, que ilustra graficamente a formação de composições similares a azeótropo de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e trans-1,2-dicloroetileno a 20°C, conforme indicado pelas misturas que compreendem de cerca de 84 mols % a cerca de 99 mols % de E-1336mzz e de cerca de 16 a cerca de 1 mol % de trans-1,2-dicloroetileno.

[0058] Algumas realizações de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 9. Realizações adicionais de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 10.

TABELA 9**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	-40	92-99/1-8
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	0	90-99/1-10

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	40	90-99/1-10
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	80	89-99/1-11
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	120	88-99/1-12

TABELA 10**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	-40	94-99/1-6
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	0	93-99/1-7
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	40	92-99/1-8
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	80	92-99/1-8
E-FC-1336mzz/trans-1,2-dicloroetileno	120	93-99/1-7

[0059] Foi desenvolvido através de experimentos que o E-FC-1336mzz e o HFC 245fa formam composições similares a azeótropo. Para se determinar a volatilidade relativa deste par binário, foi usado o método PTx descrito acima. A pressão total absoluta em uma célula PTx de volume conhecido foi medida a uma temperatura constante para várias composições binárias. Estas medições foram então reduzidas para composições de equilíbrio de vapor e líquido na célula que usa a equação NRTL.

[0060] A pressão de vapor medida *versus* as composições na célula PTx para a mistura E-HFC-1336mzz/HFC 245fa é mostrada na figura 5, que ilustra graficamente a formação de composições similares a azeótropo de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e HFC 245fa a 20°C, conforme indicado pelas misturas de cerca de 1 a 99 mols% de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e cerca de 99 a cerca de 1 mol% de HFC 245fa.

[0061] Algumas realizações de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 11. Realizações adicionais de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 12.

TABELA 11**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	-40	1-99/1-99

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	0	1-99/1-99
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	40	1-99/1-99
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	80	1-99/1-99
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	120	1-99/1-99

TABELA 12**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	-40	10-90/10-90
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	0	10-90/10-90
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	40	10-90/10-90
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	80	10-90/10-90
E-FC-1336mzz/HFC-245fa	120	10-90/10-90

[0062] Foi desenvolvido através de experimentos que o E-FC-1336mzz e o n-butano formam composições azeotrópicas ou similares a azeótropo. Para se determinar a volatilidade relativa deste par binário, foi usado o método PTx descrito acima. A pressão total absoluta em uma célula PTx de volume conhecido foi medida a uma temperatura constante para várias composições binárias. Estas medições foram então reduzidas para composições de equilíbrio de vapor e líquido na célula que usa a equação NRTL.

[0063] A pressão de vapor medida *versus* as composições na célula PTx para a mistura E-FC-1336mzz/n-butano é mostrada na figura 6, que ilustra graficamente a formação de uma composição azeotrópica de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e ciclopentano a 20°C, conforme indicado por uma mistura de cerca de 38,1 mols % de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e 61,9 mols % de n-butano apresentando pressão mais alta sobre a faixa das composições nesta temperatura.

[0064] Com base nestas revelações, foi calculado que E-FC1336mzz e n-butano formam composições azeotrópicas na faixa de cerca de 29,5 mols % a cerca de 47,2 mols % de E-FC-1336mzz e de cerca de 70,5 mols % a cerca de 52,8 % de n-butano (que formam composições azeotrópicas que

entram em ebulição a uma temperatura de cerca de -40°C a cerca de 100°C a uma pressão de cerca de 3,0 psi (21 kPa) a cerca de 277 psia (1910 kPa)). Algumas realizações de composições azeotrópicas estão listadas na tabela 13.

TABELA 13**COMPOSIÇÕES AZEOTRÓPICAS**

Temperatura Azeotrópica (°C)	Pressão Azeotrópica (psia)	E-FC-1336mzz (% molar)	n-butano (% molar)
-40	3,0 (20 kPa)	29,5	70,5
-30	5,1 (35 kPa)	31,3	68,7
-20	8,2 (56 kPa)	33,0	67,0
-10	12,7 (87 kPa)	34,5	65,5
0	19,0 (131 kPa)	35,8	64,2
10	27,4 (189 kPa)	37,0	63,0
20	38,3 (264 kPa)	38,1	61,9
30	52,3 (360 kPa)	39,2	60,8
40	69,7 (480 kPa)	40,2	59,8
50	91,1 (628 kPa)	41,2	58,8
60	116,8 (805 kPa)	42,2	57,8
70	147,6 (1017 kPa)	43,3	56,7
80	183,9 (1268 kPa)	44,4	55,6
90	226,5 (1561 kPa)	45,7	54,3
100	276,6 (1907 kPa)	47,2	52,8

[0065] Adicionalmente, podem ser formadas composições similares a azeótropo contendo E-FC-1336mzz e n-butano. Tais composições similares a azeótropo existem próximas a composições azeotrópicas. Algumas realizações de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 14. Realizações adicionais de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 15.

TABELA 14**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/n-butano	-40	38-64/36-62
E-FC-1336mzz/n-butano	0	44-72/28-56
E-FC-1336mzz/n-butano	40	1-13/87-99 e 43-80/20-57 e 98-99/1-2
E-FC-1336mzz/n-butano	80	1-91/9-99 e 94-99/1-6
E-FC-1336mzz/n-butano	100	1-99/1-99

TABELA 15**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/n-butano	-40	50-64/36-50
E-FC-1336mzz/n-butano	0	50-72/28-50
E-FC-1336mzz/n-butano	40	10-13/87-90
E-FC-1336mzz/n-butano	80	10-90/10-90
E-FC-1336mzz/n-butano	100	10-90/10-90

[0066] Foi desenvolvido através de experimentos que o E-FC-1336mzz e o isobutano formam composições azeotrópicas ou similares a azeótropo. Para se determinar a volatilidade relativa deste par binário, foi usado o método PTx descrito acima. A pressão total absoluta em uma célula PTx de volume conhecido foi medida a uma temperatura constante para várias composições binárias. Estas medições foram então reduzidas para composições de equilíbrio de vapor e líquido na célula que usa a equação NRTL.

[0067] A pressão de vapor medida *versus* as composições na célula PTx para a mistura E-FC-1336mzz/isobutano é mostrada na figura 7, que ilustra graficamente a formação de uma composição azeotrópica de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e ciclopentano a 20°C, conforme indicado por uma mistura de cerca de 24,9 mols % de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e 75,1 mols % de isobutano apresentando pressão mais alta sobre a faixa das composições nesta temperatura.

[0068] Com base nestas revelações, foi calculado que E-FC-1336mzz e isobutano formam composições azeotrópicas na faixa de cerca de 19,4 mols % a cerca de 32,4 mols % de E-FC-1336mzz e de cerca de 80,6 mols % a cerca de 67,6 % de isobutano (que formam composições azeotrópicas que entram em ebulição a uma temperatura de cerca de -40°C a cerca de 80°C a uma pressão de cerca de 4,5 psi (31 kPa) a cerca

de 218 psia (1503 kPa)).

[0069] Algumas realizações de composições azeotrópicas estão listadas na tabela 16.

TABELA 16

COMPOSIÇÕES AZEOTRÓPICAS

Temperatura Azeotrópica (°C)	Pressão Azeotrópica (psia)	E-FC-1336mzz (% molar)	isobutano (% molar)
-40	4,5 (31 kPa)	19,4 %	80,6 %
-30	7,3 (50 kPa)	20,3 %	79,7 %
-20	11,5 (79 kPa)	21,2 %	67,0 %
-10	17,2 (118 kPa)	22,1 %	77,9 %
0	25,0 (34 kPa)	23,0 %	77,0 %
10	35,2 (242 kPa)	24,0 %	76,0 %
20	48,4 (333 kPa)	24,9 %	75,1 %
30	64,9 (447 kPa)	25,9 %	74,1 %
40	85,3 (588 kPa)	27,0 %	73,0 %
50	110,1 (758 kPa)	28,1 %	71,9 %
60	140,0 (965 kPa)	29,3 %	70,7 %
70	175,7 (1210 kPa)	30,7 %	69,3 %
80	218,2 (1504 kPa)	32,4 %	67,6 %

[0070] Adicionalmente, podem ser formadas composições similares a azeótropo contendo E-FC-1336mzz e isobutano.

[0071] Tais composições similares a azeótropo existem próximas a composições azeotrópicas.

[0072] Algumas realizações de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 17. Realizações adicionais de composições similares a azeótropo estão listadas na tabela 18.

TABELA 17

COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/isobutano	-40	1-48,8/51,2-99
E-FC-1336mzz/isobutano	0	1-59,3/40,7-99
E-FC-1336mzz/isobutano	40	1-68,8/31,2-99
E-FC-1336mzz/isobutano	80	1-78,7/21,3-99
E-FC-1336mzz/isobutano	95	1-82,6/17,4-99

TABELA 18**COMPOSIÇÕES SIMILARES A AZEÓTROPO**

Componentes	Temperatura (°C)	Faixa de Porcentagem de Peso
E-FC-1336mzz/isobutano	-40	10-47,4/52,6-90
E-FC-1336mzz/isobutano	0	10-56,9/43,1-90
E-FC-1336mzz/isobutano	40	10-65,3/34,7-90
E-FC-1336mzz/isobutano	80	10-74,3/25,7-90
E-FC-1336mzz/isobutano	95	10-77,7/22,3-90

[0073] As composições azeotrópicas ou similares a azeótropo da presente invenção podem ser preparadas por qualquer método conveniente que inclua a mistura ou combinação de quantidades desejadas. Em uma realização desta invenção, uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo pode ser preparada pesando-se as quantidades desejadas dos componentes e depois os combinando em um recipiente adequado.

[0074] As composições azeotrópicas ou similares a azeótropo da presente invenção podem ser usadas em uma ampla variedade de aplicações, incluindo seu uso como propelentes aerossol, refrigerantes, agentes de limpeza, agentes de expansão para espumas termoplásticas e termorrígidas, meios de transferência de calor, dielétricos gasosos, agentes para extinção ou supressão do fogo, fluidos de trabalho em ciclo de força, meios de polimerização, fluidos para remoção de particulados, fluidos carreadores, agentes abrasivos para polimento e agentes de secagem por deslocamento.

[0075] Uma realização desta invenção fornece um processo para preparação de uma espuma termoplástica ou termorrígida. O processo compreende o uso de uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo como um agente de expansão, sendo que a dita composição azeotrópica ou similar a azeótropo consiste essencialmente em E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metanoato de metila, n-pentano, 2-metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno,

1,1,1,3,3-pentafluoropropano, n-butano e isobutano.

[0076] Outro aspecto desta invenção fornece um processo para produzir refrigeração. O processo compreende condensar uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo e depois evaporar a dita composição azeotrópica ou similar a azeótropo próximo ao corpo a ser resfriado, sendo que a dita composição azeotrópica ou similar a azeótropo consiste essencialmente em E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metanoato de metila, n-pentano, 2-metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, n-butano e isobutano.

[0077] Outra realização desta invenção fornece um processo que utiliza uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo como um solvente, sendo que a dita composição azeotrópica ou similar a azeótropo consiste essencialmente em E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metanoato de metila, n-pentano, 2-metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, n-butano e isobutano.

[0078] Outro aspecto desta invenção fornece um processo para produzir um produto aerossol. O processo compreende o uso de uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo como um propelente, sendo que a dita composição azeotrópica ou similar a azeótropo consiste essencialmente em E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metanoato de metila, n-pentano, 2-metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, n-butano e isobutano.

[0079] Outra realização desta invenção fornece um processo que utiliza uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo como um meio de transferência de calor, sendo que a dita composição azeotrópica ou similar a azeótropo consiste essencialmente em E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metanoato de metila, n-pentano, 2-metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, n-

butano e isobutano.

[0080] Outro aspecto desta invenção fornece um processo para suprimir o fogo ou extingui-lo. O processo compreende o uso de uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo como agente para suprimir o fogo ou extingui-lo, sendo que a dita composição azeotrópica ou similar a azeótropo consiste essencialmente em E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metanoato de metila, n-pentano, 2-metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluorpropano, n-butano e isobutano.

[0081] Outra realização desta invenção fornece um processo que utiliza uma composição azeotrópica ou similar a azeótropo como um dielétrico, sendo que a dita composição azeotrópica ou similar a azeótropo consiste essencialmente em E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metanoato de metila, n-pentano, 2-metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluorpropano, n-butano e isobutano.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO, similar a azeótropo, caracterizada por consistir essencialmente em:

(a) E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno, e

(b) metanoato de metila; em que dito componente metanoato de metila está presente em uma quantidade efetiva para formar uma combinação similar a azeótropo com o E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno.

2. COMPOSIÇÃO, similar a azeótropo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por consistir essencialmente em 73 a 99% em peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno e em 27 a 1% em peso de metanoato de metila, a uma temperatura de -40 a 120 °C, em que dita composição tem uma diferença na pressão do ponto de condensação e do ponto de fervura menor ou igual a 5% com base na pressão do ponto de fervura.

3. PROCESSO PARA PRODUZIR REFRIGERAÇÃO, caracterizado por compreender condensar a composição similar a azeótropo, conforme definida na reivindicação 1, e depois evaporar a dita composição similar a azeótropo próximo ao corpo a ser resfriado.

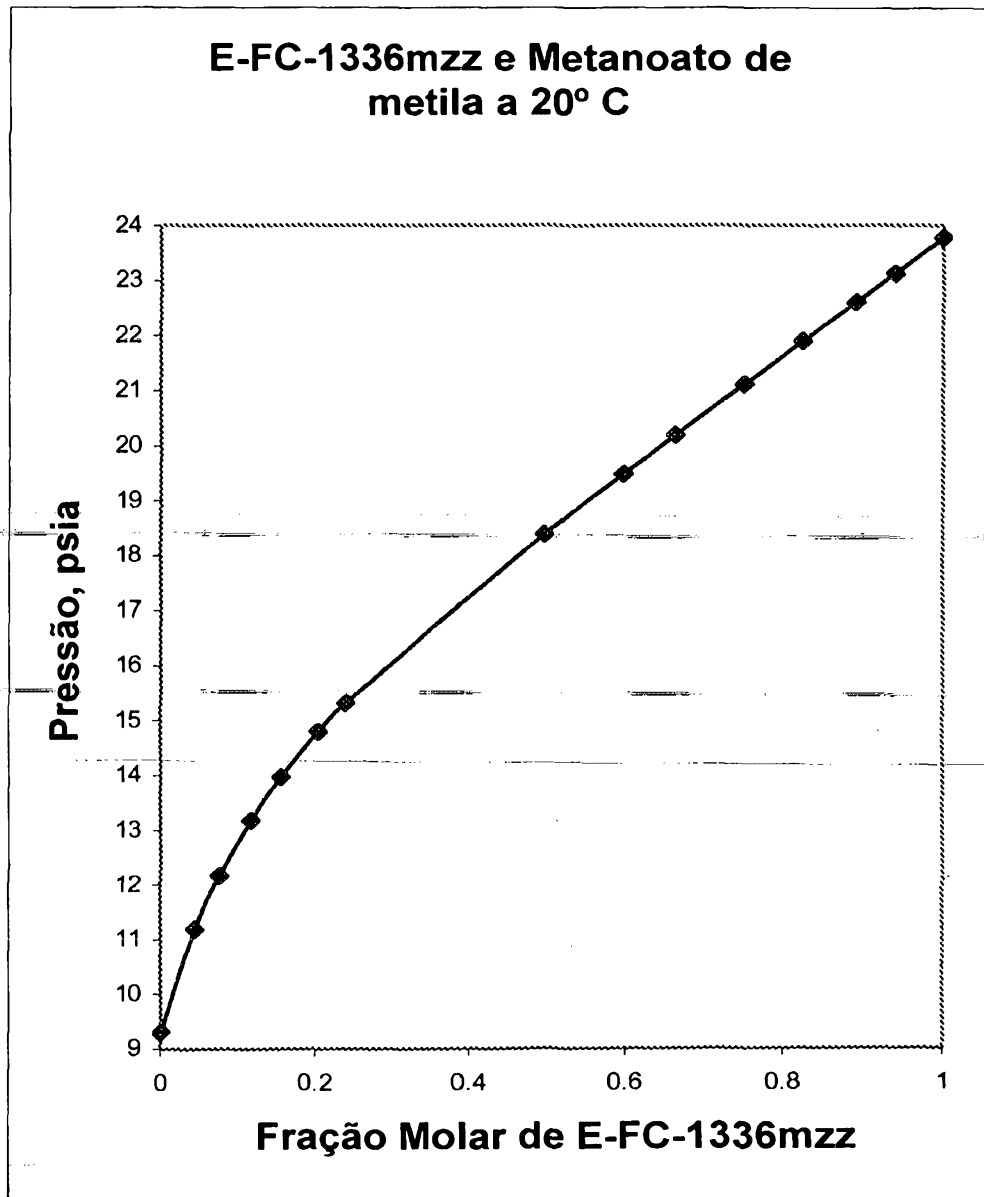
Fig. 1

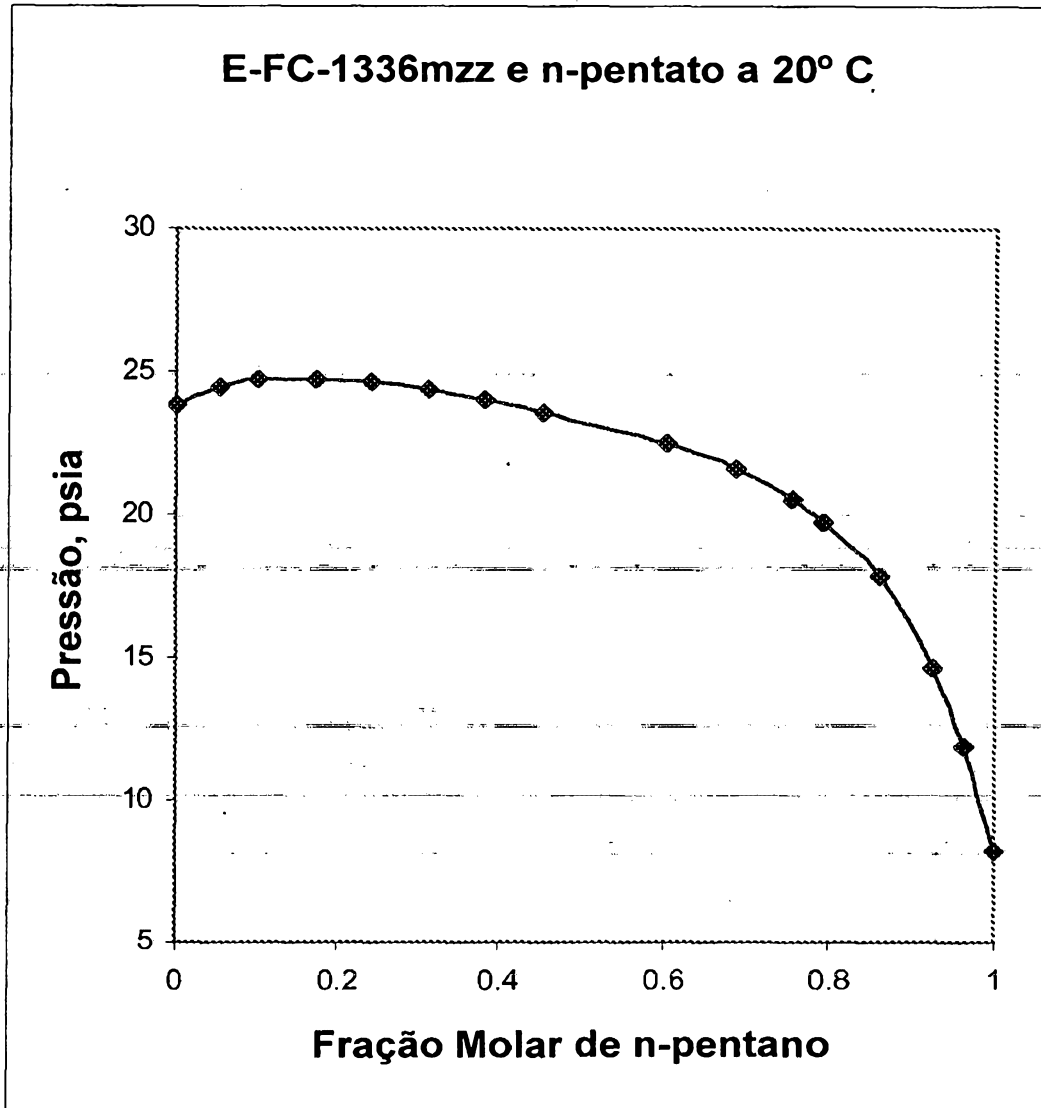
Fig. 2

Fig. 3

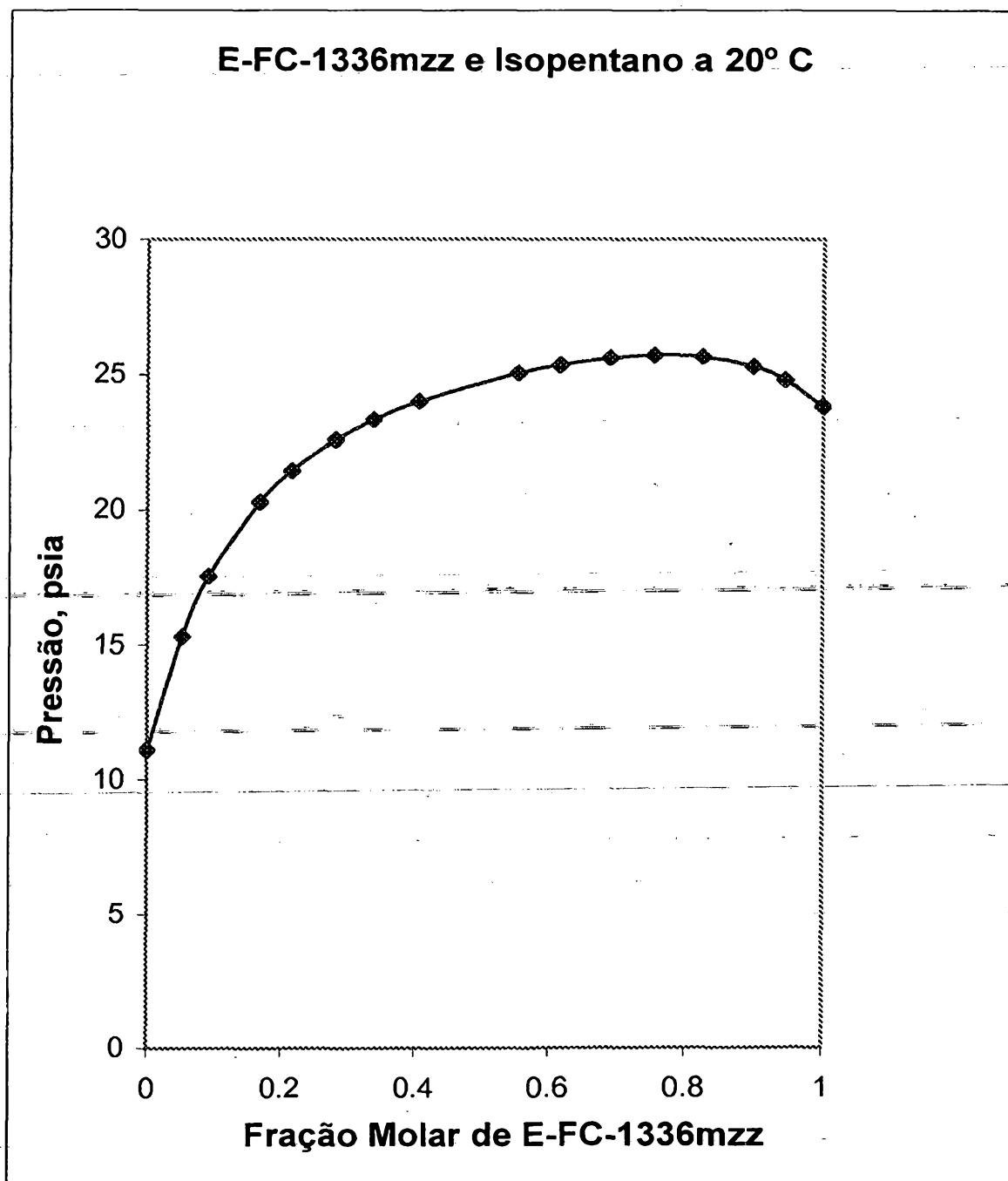


Fig. 4

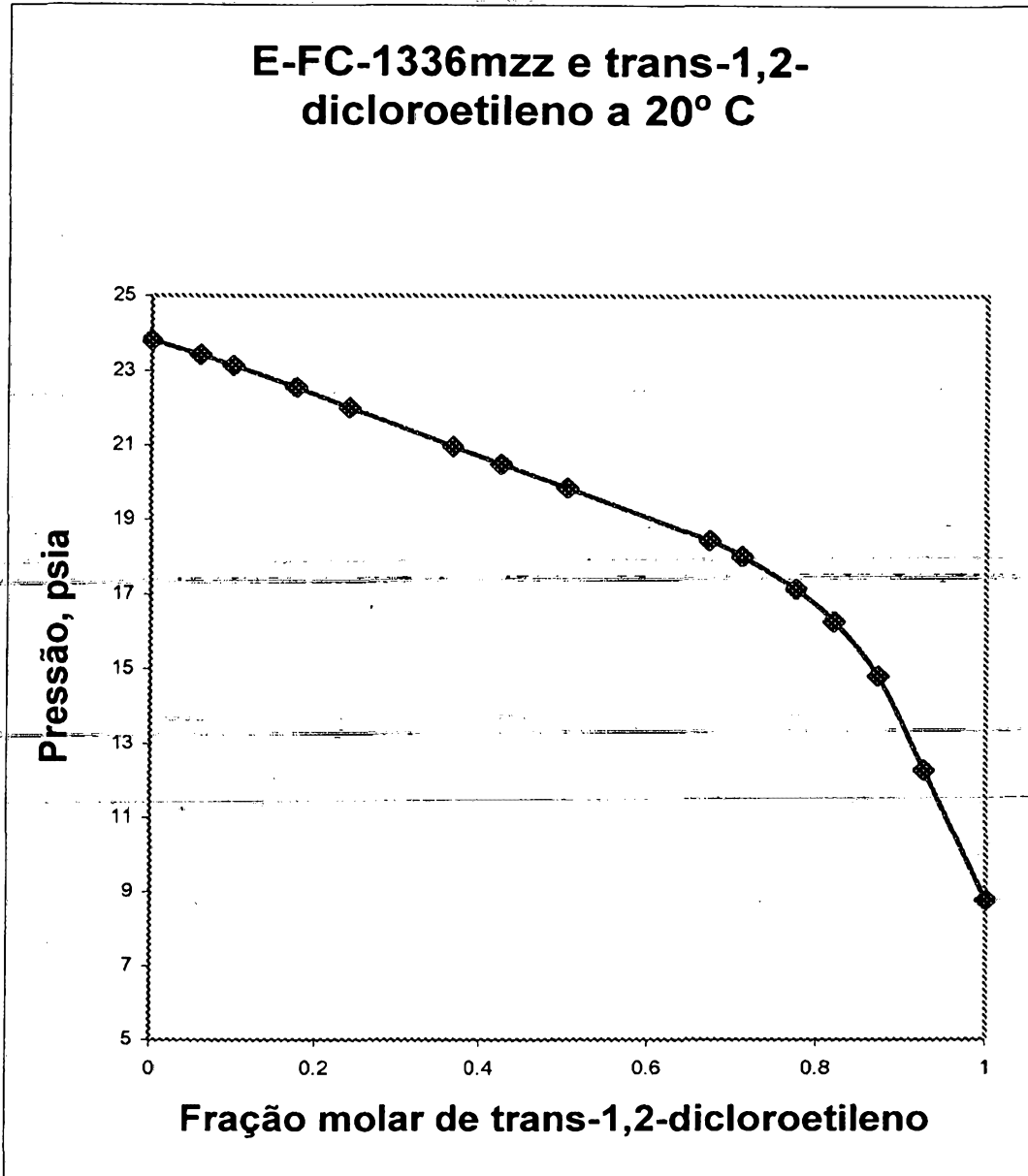


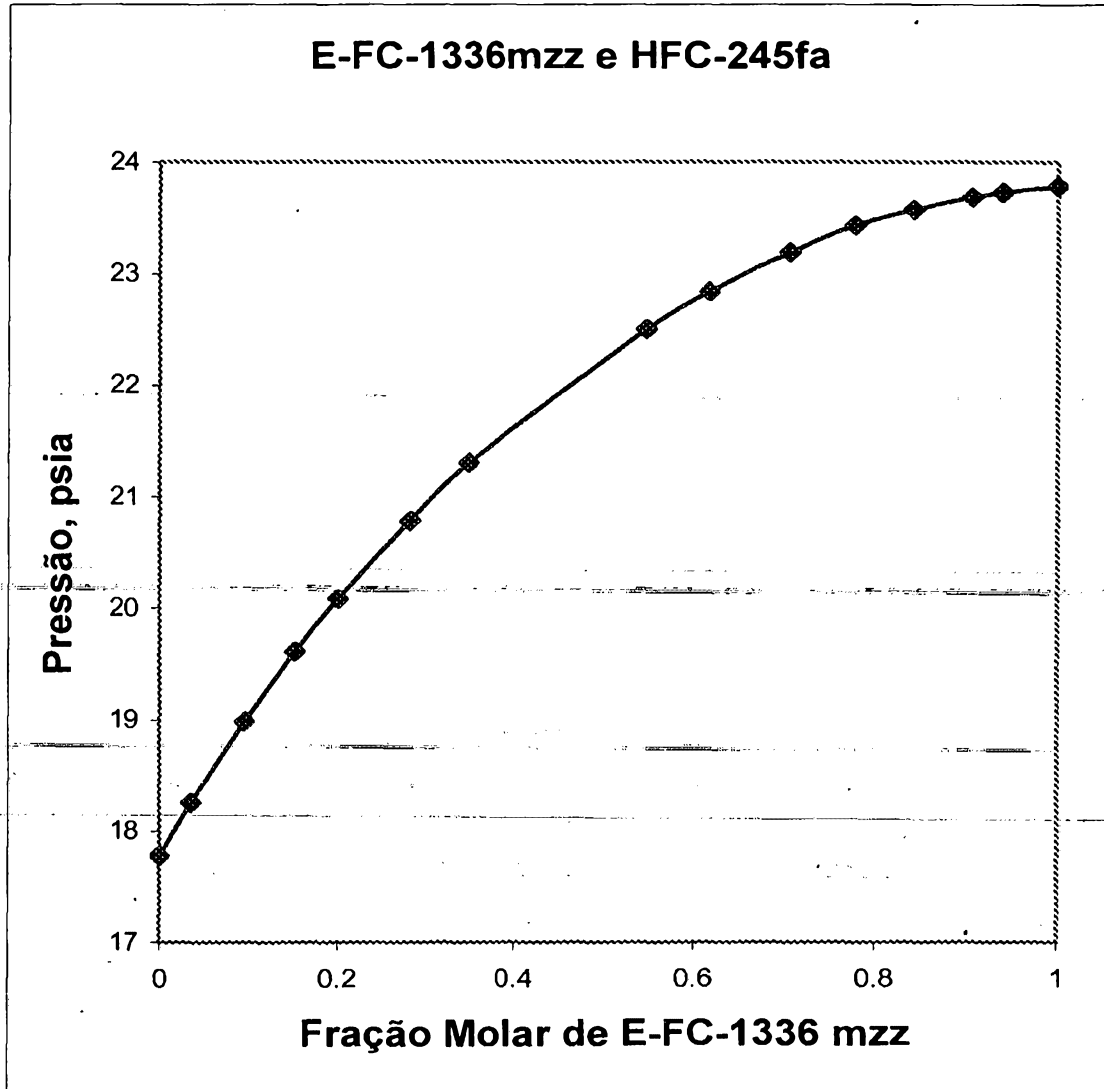
Fig. 5

Fig. 6

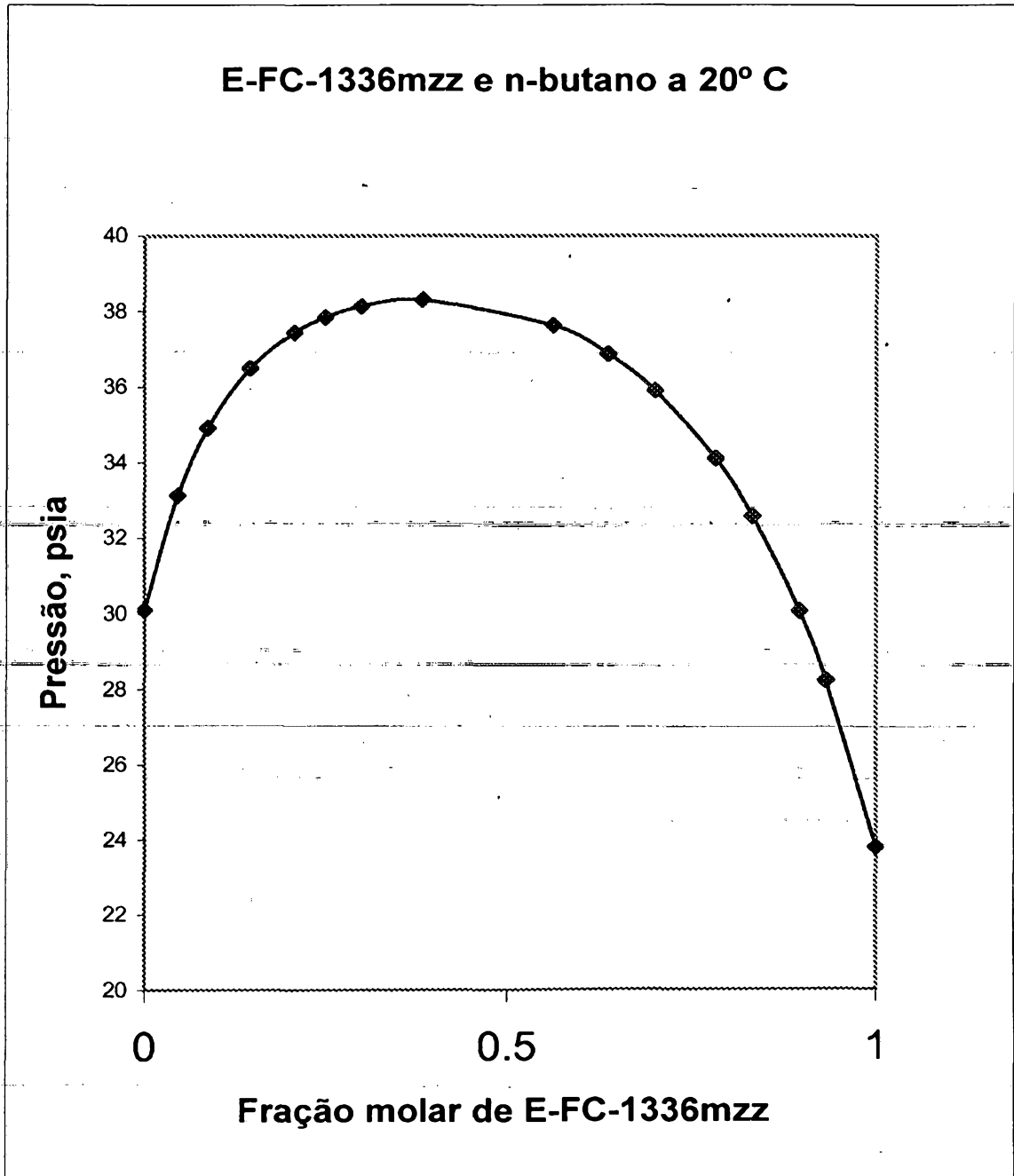


Fig. 7

