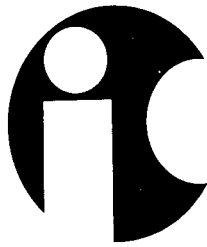




No. 14-196689-00000-0000

Fecha: 2014-09-05 16:17:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 8



T = P8

JP

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

**SOLICITUD  
PATENTE DE INVENCION**

21. EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

54. TÍTULO COMPOSICIONES SIMILARES A  
AZEÓTROPÓS DE Z-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO  
-2-BUTENO Y E-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-  
BUTENO Y USOS DE ESTOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL \_\_\_\_\_

71. SOLICITANTE E.I. DU PONT DE NEMOURS

DOMICILIO DELWARE / ESTADOS UNIDOS

74. APODERADO ALVARO CORREA

22. BOGOTÁ, D.C., 05-09-2014



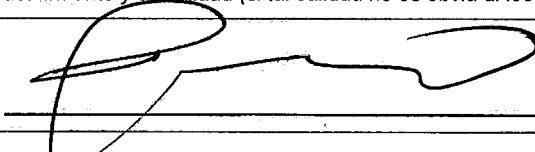
No. 14-196689- -00000-0000

Fecha: 2014-09-05 16:17:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 8-9.

ación

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES  
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

|                                                                                                                               |                                                                                                                                               |                                                                                                            |                                                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                                                             | TIPO DE SOLICITUD                                                                                                                             | <input checked="" type="checkbox"/> Patente de invención<br><input checked="" type="checkbox"/> Capítulo I | <input type="checkbox"/> Patente de Modelo de Utilidad<br><input type="checkbox"/> Capítulo II          |
| 2                                                                                                                             | DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)                                                                                                        |                                                                                                            |                                                                                                         |
| Solicitud Internacional No.                                                                                                   |                                                                                                                                               | PCT/US2013/026133                                                                                          | Fecha 14/02/2013                                                                                        |
| Publicación Internacional No.                                                                                                 |                                                                                                                                               | WO2013/123184                                                                                              | Fecha 22/08/2013                                                                                        |
| 3                                                                                                                             | TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)                                                                                    |                                                                                                            |                                                                                                         |
| COMPOSICIONES SIMILARES A AZEÓTROPOS DE Z-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENO Y E-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENO Y USOS DE ESTOS |                                                                                                                                               |                                                                                                            |                                                                                                         |
| 4                                                                                                                             | CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)                                                                                                             |                                                                                                            |                                                                                                         |
| A62D 1/00 (2006.01); C09K 5/04 (2006.01); C09K 3/30 (2006.01); C08J 9/14 (2006.01); A62D 1/02 (2006.01)                       |                                                                                                                                               |                                                                                                            |                                                                                                         |
| 5                                                                                                                             | SOLICITANTE (S) <input type="checkbox"/> Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria |                                                                                                            |                                                                                                         |
| APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL                                                                                                      |                                                                                                                                               | NOMBRE                                                                                                     | IDENTIFICACIÓN TIPO                                                                                     |
| E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY                                                                                          |                                                                                                                                               |                                                                                                            |                                                                                                         |
| 6                                                                                                                             | DATOS DEL SOLICITANTE                                                                                                                         |                                                                                                            |                                                                                                         |
| DIRECCIÓN                                                                                                                     |                                                                                                                                               | 1007 Market Street Wilmington, DE 19898                                                                    | No. TELÉFONO 6341500                                                                                    |
| CIUDAD                                                                                                                        |                                                                                                                                               | Wilmington                                                                                                 | CORREO ELECTRÓNICO <a href="mailto:Alvaro.correa@bakermckenzie.com">Alvaro.correa@bakermckenzie.com</a> |
| DEPARTAMENTO/ESTADO                                                                                                           |                                                                                                                                               | Delaware                                                                                                   | NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN Estados Unidos de América                                          |
| PAÍS DE RESIDENCIA                                                                                                            |                                                                                                                                               | Estados Unidos de América                                                                                  |                                                                                                         |
| 7                                                                                                                             | INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria                                                              |                                                                                                            |                                                                                                         |
| APELLIDOS                                                                                                                     |                                                                                                                                               | NOMBRES                                                                                                    | NACIONALIDAD                                                                                            |
| 1. ROBIN,                                                                                                                     |                                                                                                                                               | Mark, L.                                                                                                   | Estados Unidos de América                                                                               |
| 2. CREAZZO,                                                                                                                   |                                                                                                                                               | Joseph, Anthony                                                                                            | Estados Unidos de América                                                                               |
| 3. LOH,                                                                                                                       |                                                                                                                                               | Gary,                                                                                                      | Estados Unidos de América                                                                               |
| DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:                                                                                              |                                                                                                                                               |                                                                                                            |                                                                                                         |
| 8                                                                                                                             | DATOS INVENTOR (ES)                                                                                                                           |                                                                                                            |                                                                                                         |
| PAÍS RESIDENCIA                                                                                                               | DEPARTAMENTO/ESTADO                                                                                                                           | CIUDAD                                                                                                     | DIRECCIÓN                                                                                               |
| 1. Estados Unidos de América                                                                                                  | Delaware                                                                                                                                      | Middletown                                                                                                 | 107 Saint Andrews Court Middletown, DE 19709                                                            |
| 2. Estados Unidos de América                                                                                                  | Delaware                                                                                                                                      | Wilmington                                                                                                 | 5 Quail Court Wilmington, DE 19810                                                                      |
| 3. Estados Unidos de América                                                                                                  | Delaware                                                                                                                                      | Newark                                                                                                     | 5 Robert Rhett Way Newark, DE 19702                                                                     |
| OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)                                                                             |                                                                                                                                               |                                                                                                            |                                                                                                         |
| <input type="checkbox"/> Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.                 |                                                                                                                                               |                                                                                                            |                                                                                                         |
| 9                                                                                                                             | <input type="checkbox"/> REPRESENTANTE LEGAL <input checked="" type="checkbox"/> APODERADO                                                    |                                                                                                            |                                                                                                         |
| APELLIDOS                                                                                                                     |                                                                                                                                               | NOMBRES                                                                                                    | IDENTIFICACIÓN                                                                                          |
| Correa                                                                                                                        |                                                                                                                                               | Alvaro                                                                                                     | C.C. 79.143.366 T.P. 20.281                                                                             |
| DIRECCIÓN                                                                                                                     |                                                                                                                                               | Av. 82 No. 10-62 Piso 5                                                                                    | No. TELÉFONO 6341500                                                                                    |
| CIUDAD                                                                                                                        |                                                                                                                                               | Bogotá                                                                                                     | CORREO ELECTRÓNICO <a href="mailto:Alvaro.correa@bakermckenzie.com">Alvaro.correa@bakermckenzie.com</a> |
| PAÍS                                                                                                                          |                                                                                                                                               | Colombia                                                                                                   | No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL                                                            |
| 10                                                                                                                            | DECLARACIONES DE PRIORIDAD <input checked="" type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO                                                 |                                                                                                            |                                                                                                         |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| (33) PAÍS DE ORIGEN<br>1. Estados Unidos de América                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  | CÓDIGO PAÍS<br>US                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | (31) NÚMERO<br>61/599,993            | (32) FECHA (AAAA/MM/DD)<br>17/02/2012 |
| 11 DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| <i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i><br><input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO<br><b>Nota:</b> En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.                                                                                                                                                                                                                           |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| 12 DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| <i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i><br><input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO<br><b>Nota:</b> En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.                                                                                                                                                                                                                                   |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| 13 REDUCCIÓN DE TASAS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| <i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i><br><input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO<br><b>Nota:</b> En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.<br><div>Micro, pequeñas y medianas empresas <input type="checkbox"/></div> <div>Universidades públicas o privadas <input type="checkbox"/></div> <div>Entidades sin ánimo de lucro <input type="checkbox"/></div>                                                                                      |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| 14 AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA <input checked="" type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| 15 COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  | N° 14-0068753<br>N° 14-0059091                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Fecha 04/06/2014<br>Fecha 01/07/2014 |                                       |
| 16 FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL<br><i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i><br><div></div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| 17 ANEXOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                      |                                       |
| <b>Documentación Técnica</b><br>Solicitud Internacional en castellano<br><br>1. <input checked="" type="checkbox"/> Descripción      N° de folios:<br>2. <input checked="" type="checkbox"/> Reivindicaciones      N° Reivindicaciones: 11<br>3. <input checked="" type="checkbox"/> Dibujos y/o figuras      N° folios:<br>4. <input checked="" type="checkbox"/> Resumen.<br>5. <input type="checkbox"/> Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.<br>6. <input type="checkbox"/> Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.<br>7. <input type="checkbox"/> Arte final 12 x 12.<br>8. <input checked="" type="checkbox"/> Anexo formato digital. |  | <b>Documentación Jurídica</b><br>9. <input checked="" type="checkbox"/> Poderes, si fuera el caso.<br>10. <input checked="" type="checkbox"/> Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.<br>11. <input type="checkbox"/> Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.<br>12. <input type="checkbox"/> Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.<br>13. Reducción de tasas<br><b>Micro, pequeñas o medianas empresas</b><br><input type="checkbox"/> Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.<br><input type="checkbox"/> Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.<br><b>Universidades públicas o privadas</b><br><input type="checkbox"/> Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación<br><b>Entidades sin ánimo de lucro</b><br><input type="checkbox"/> Copia de registro vigente en Cámara de comercio.<br><input type="checkbox"/> Hoja de información complementaria.<br><input type="checkbox"/> Otros, especificar<br>14. <input checked="" type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.<br>15. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.<br>16. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.<br>17. <input checked="" type="checkbox"/> Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10. |                                      |                                       |

2014/049

3

## SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



## RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0068753

Bogotá D.C., Julio 01 de 2014 - 17:03:17

RECIBIDO DE : BAKER

NI 900.532.339

## \*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR PAGO        |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 226463646 | 27/06/2014 | 124.659.000.00 |

## \*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO              | CONCEPTO                                   | Vr.UNDITARIO | Vr.CONCEPTO  |
|-------|-------------------------|--------------------------------------------|--------------|--------------|
| 1     | 50005-01-01 SOLICITUDES | 1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN | 515.000.00   | 515.000.00   |
|       |                         |                                            |              | \$515.000.00 |

SON: \*\*QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

\*\*\*\*\*

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-196689- -00000-0000

Fecha: 2014-09-05 16:17:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 8 - 9

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Julio 1 de 2014 - 17:03:53

## SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

001410471



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

## RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0059091

Bogotá D.C., Junio 04 de 2014 - 12:56:08

RECIBIDO DE : BAKER

NI 900.532.339

## \*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR PAGO        |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 596597481 | 04/06/2014 | 105.078.000.00 |

## \*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO                                          | CONCEPTO                           | Vr. UNDITARIO | Vr. CONCEPTO |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------|
| 1     | 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL | 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS | 31.000.00     | 31.000.00    |
|       |                                                     |                                    |               | \$31.000.00  |

SON: \*\*TREINTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-196689-00000-0000

Fecha: 2014-09-05 16:17:40  
Tra. 11 PATENTEIYII  
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Eve: 378 FASENACIONALI  
Folios: 19

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Junio 4 de 2014 - 12:56:36



**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

**DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

**TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS**

PATENTE DE INVENCION \_\_\_\_ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD \_\_\_\_ DISEÑO INDUSTRIAL \_\_\_\_

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es)

ROBIN, Mark, L. - CREAZZO, Joseph, Anthony - LOH, Gary

(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

(30) Prioridad

(31) **No. Prioridad**

32)

**Fecha**

(33)

**País**

61/599,993

17/02/2012

US

(85) Fecha inicio fase nacional: 17/09/2014

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: 22/08/2013

Fecha de presentación de la solicitud: 14/02/2013

N° publicación: WO2013/123184

No. de solicitud PCT/US2013/026133

(54) Título: COMPOSICIONES SIMILARES A AZEÓTROPOS DE Z-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENO Y E-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENO Y USOS DE ESTOS



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION \_\_\_\_\_ PCT X MODELO DE UTILIDAD \_\_\_\_\_ DISEÑO INDUSTRIAL \_\_\_\_\_

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es)

ROBIN, Mark, L. - CREAZZO, Joseph, Anthony - LOH, Gary

(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

(30) Prioridad

(31) No. Prioridad

32)

Fecha

(33) País

61/599,993

17/02/2012

US

(85) Fecha límite inicio fase nacional: 17/09/2014

(87) Publicación internacional:

(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT

Fecha: 22/08/2013

Fecha de presentación de la solicitud: 14/02/2013

No. Publicación: WO2013/123184

No. de solicitud PCT/US2013/026133

(54) Título: COMPOSICIONES SIMILARES A AZEÓTROPOS DE Z-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENO Y E-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENO Y USOS DE ESTOS

(57) Resumen: Se describen las composiciones similares a azeótropos. Las composiciones similares a azeótropos son mezclas de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno. Se describe, además, un proceso para preparar una espuma termoplástica o termoestable mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos como agentes de soplado. Se describe, además, un proceso para producir refrigeración mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como solventes. Se describe, además, un proceso para producir un producto de aerosol mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como medios de transferencia de calor. Se describe, además, un proceso para extinguir o suprimir fuego mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como dieléctricos. Se describe, además, una composición formadora de espuma que contiene la composición similar a azeótropos y un compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene dos o más hidrógenos activos.

CONTINUA AL RESPALDO ...

Resumen: Se describen las composiciones similares a azeótropos. Las composiciones similares a azeótropos son mezclas de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno. Se describe, además, un proceso para preparar una espuma termoplástica o termoestable mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos como agentes de soplado. Se describe, además, un proceso para producir refrigeración mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como solventes. Se describe, además, un proceso para producir un producto de aerosol mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como medios de transferencia de calor. Se describe, además, un proceso para extinguir o suprimir fuego mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como dieléctricos. Se describe, además, una composición formadora de espuma que contiene la composición similar a azeótropos y un compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene dos o más hidrógenos activos.

8

|                                                                                                                                          |  |                                                                      |  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------|--|
|                                                         |  | PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA<br>RELACIÓN DE ANEXOS |  |
| Dependencia:<br>2020                                                                                                                     |  | Fecha: 2014 / 09 / 05 /<br>AAAA MM DD                                |  |
| Tipo de Radicación:                                                                                                                      |  | Recorrido:                                                           |  |
| Entrada: <input type="checkbox"/> Salida: <input type="checkbox"/> Traslado: <input type="checkbox"/> Convenio: <input type="checkbox"/> |  | Planilla:                                                            |  |
| Radicador:                                                                                                                               |  | Planilla:                                                            |  |

| ID | No. Radicación | Consecutivo | Item |
|----|----------------|-------------|------|
| 1  | 14-196689      | 0           | 9    |
| 2  |                |             |      |
| 3  |                |             |      |
| 4  |                |             |      |
| 5  |                |             |      |
| 6  |                |             |      |
| 7  |                |             |      |
| 8  |                |             |      |
| 9  |                |             |      |
| 10 |                |             |      |
| 11 |                |             |      |
| 12 |                |             |      |
| 13 |                |             |      |
| 14 |                |             |      |
| 15 |                |             |      |
| 16 |                |             |      |
| 17 |                |             |      |

| Item | Unidad de Conservación |
|------|------------------------|
| 1    | Bolsa                  |
| 2    | Caja                   |
| 3    | Libro                  |
| 4    | Sobre                  |
| 5    | Tomo                   |
| 6    | Otro                   |
| Item | Soporte Documental     |
| 7    | CD                     |
| 8    | Disquete               |
| 9    | DVD                    |
| 10   | Folleto                |
| 11   | Foto                   |
| 12   | Periódico              |
| 13   | Plano                  |
| 14   | Publicación Periódica  |
| 15   | USB                    |
| 16   | Otro                   |

Observaciones:

El cd contiene:  
 4 archivos en formato pdf,  
 procesados y subidos al sistema.





No. 14-196689- -00000-0000

Fecha: 2014-09-05 16:17:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

9



Industria y Comercio  
SUPERINTENDENCIA

LISTA DE CHEQUEO  
ADMISIÓN A TRÁMITE – NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD ☐ Art 33 Decisión 486/00

|                                   |                                                                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita una patente.                                             |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud   |
| <input type="checkbox"/>          | Descripción de la invención                                                         |
| <input type="checkbox"/>          | Dibujos de ser estos pertinentes                                                    |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento) |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                 |

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

|                                              |                                                                                                                         |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita una PCT                                                                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen) |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Dibujos de ser estos pertinentes                                                                                        |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)                                     |
| Completa <input checked="" type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                                                     |

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

|                                   |                                                                                                           |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita Diseño industrial                                                              |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud                         |
| <input type="checkbox"/>          | Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas                                                             |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                                       |

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

|                                   |                                                                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita un esquema de trazado                                  |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud |
| <input type="checkbox"/>          | Representación gráfica de un esquema de trazado                                   |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas                                     |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                               |



## (51) International Patent Classification:

A62D 1/00 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)  
C09K 5/04 (2006.01) A62D 1/02 (2006.01)  
C09K 3/30 (2006.01)

## (21) International Application Number:

PCT/US2013/026133

## (22) International Filing Date:

14 February 2013 (14.02.2013)

## (25) Filing Language:

English

## (26) Publication Language:

English

## (30) Priority Data:

61/599,993 17 February 2012 (17.02.2012) US

(71) Applicant: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventors: ROBIN, Mark, L.; 107 Saint Andrews Court, Middletown, DE 19709 (US). CREAZZO, Joseph, Anthony; 5 Quail Court, Wilmington, DE 19810 (US). LOH, Gary; 5 Robert Rhett Way, Newark, DE 19702 (US).

(74) Agents: MALONEY, Daniel, Mark et al.; E. I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

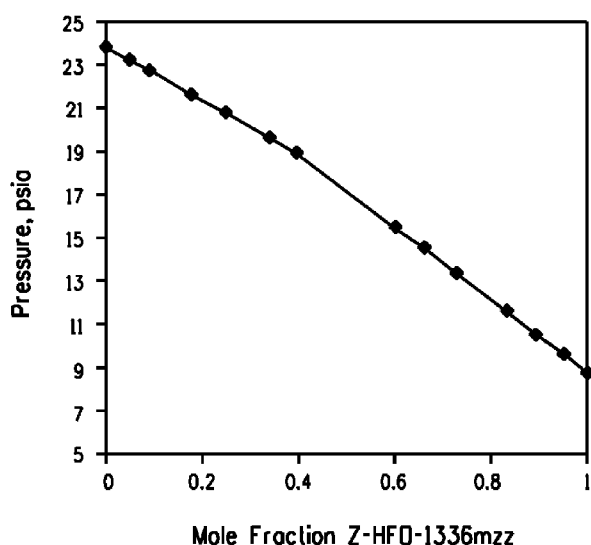
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: AZEOTROPE-LIKE COMPOSITIONS OF Z-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENE AND E-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENE AND USES THEREOF

FIG. 1



(57) Abstract: Azeotrope-like compositions are disclosed. The azeotrope-like compositions are mixtures of Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene and E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene. Also disclosed is a process of preparing a thermoplastic or thermoset foam by using such azeotrope-like compositions as blowing agents. Also disclosed is a process of producing refrigeration by using such azeotrope-like compositions. Also disclosed is a process of using such azeotrope-like compositions as solvents. Also disclosed is a process of producing an aerosol product by using such azeotrope-like compositions. Also disclosed is a process of using such azeotrope-like compositions as heat transfer media. Also disclosed is a process of extinguishing or suppressing a fire by using such azeotrope-like compositions. Also disclosed is a process of using such azeotrope-like compositions as dielectrics. Also disclosed is a foam-forming composition containing such azeotrope-like composition and an active hydrogen-containing compound having two or more active hydrogens.

**TITLE OF INVENTION**

AZEOTROPE-LIKE COMPOSITIONS OF  
Z-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENE AND E-1,1,1,4,4,4-  
5       HEXAFLUORO-2-BUTENE AND USES THEREOF

**BACKGROUND OF THE INVENTION****Field of the Disclosure**

The present disclosure relates to azeotrope-like compositions of Z-  
10   1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene and E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene.

**Description of Related Art**

Many industries have been working for the past few decades to find  
replacements for the ozone depleting chlorofluorocarbons (CFCs) and  
hydrochlorofluorocarbons (HCFCs). The CFCs and HCFCs have been  
15   employed in a wide range of applications, including their use as aerosol  
propellants, refrigerants, cleaning agents, expansion agents for  
thermoplastic and thermoset foams, heat transfer media, gaseous  
dielectrics, fire extinguishing and suppression agents, power cycle working  
fluids, polymerization media, particulate removal fluids, carrier fluids,  
20   buffing abrasive agents, and displacement drying agents. In the search  
for replacements for these versatile compounds, many industries have  
turned to the use of hydrofluorocarbons (HFCs).

The HFCs do not contribute to the destruction of stratospheric  
ozone, but are of concern due to their contribution to the "greenhouse  
25   effect", i.e., they contribute to global warming. As a result of their  
contribution to global warming, the HFCs have come under scrutiny, and  
their widespread use may also be limited in the future. Thus, there is a  
need for compositions that do not contribute to the destruction of  
stratospheric ozone and also have low global warming potentials (GWPs).  
30   Certain hydrofluoroolefins, such as 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene  
( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ , FC-1336mzz, HFO-1336mzz), are believed to meet both  
goals.

Closed-cell polyisocyanate-based foams are widely used for insulation purposes, for example, in building construction and in the manufacture of energy efficient electrical appliances. In the construction industry, polyurethane/polyisocyanurate board stock is used in roofing and siding for its insulation and load-carrying capabilities. Poured and sprayed polyurethane foams are widely used for a variety of applications including insulating roofs, insulating large structures such as storage tanks, insulating appliances such as refrigerators and freezers, insulating refrigerated trucks and railcars, etc.

All of these various types of polyurethane/polyisocyanurate foams require blowing agents for their manufacture. Insulating foams depend on the use of halocarbon blowing agents, not only to foam the polymer, but primarily for their low vapor thermal conductivity, a very important characteristic for insulation value.

### **SUMMARY OF THE INVENTION**

This disclosure provides a composition consisting essentially of (a) Z-HFO-1336mzz and (b) E-HFO-1336mzz ; wherein the E-HFO-1336mzz is present in an effective amount to form an azeotrope-like mixture with Z-HFO-1336mzz.

### **BRIEF SUMMARY OF THE DRAWINGS**

FIG. 1 - FIG. 1 is a graphical representation of an azeotrope-like composition of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz at a temperature of about 20.0 °C.

### **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

In many applications, the use of a pure single component or an azeotropic or azeotrope-like mixture is desirable. For example, when a blowing agent composition (also known as foam expansion agents or foam expansion compositions) is not a pure single component or an azeotropic or azeotrope-like mixture, the composition may change during its application in the foam forming process. Such change in composition

could detrimentally affect processing or cause poor performance in the application. Also, in refrigeration applications, a refrigerant is often lost during operation through leaks in shaft seals, hose connections, soldered joints and broken lines. In addition, the refrigerant may be released to the atmosphere during maintenance procedures on refrigeration equipment. If the refrigerant is not a pure single component or an azeotropic or azeotrope-like composition, the refrigerant composition may change when leaked or discharged to the atmosphere from the refrigeration equipment. The change in refrigerant composition may cause the refrigerant to become flammable or to have poor refrigeration performance. Accordingly, there is a need for using azeotropic or azeotrope-like mixtures in these and other applications, for example azeotropic or azeotrope-like mixtures containing Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (Z-CF<sub>3</sub>CH=CHCF<sub>3</sub>, Z-FC-1336mzz, Z-HFO-1336mzz) and E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (E-CF<sub>3</sub>CH=CHCF<sub>3</sub>, E-FC-1336mzz, E-HFO-1336mzz).

Before addressing details of embodiments described below, some terms are defined or clarified.

HFO-1336mzz may exist as one of two configurational isomers, *E* or *Z*. HFO-1336mzz as used herein refers to the isomers, Z-HFO-1336mzz or E-HFO-1336mzz, as well as any combinations or mixtures of such isomers.

As used herein, the terms “comprises,” “comprising,” “includes,” “including,” “has,” “having” or any other variation thereof, are intended to cover a non-exclusive inclusion. For example, a process, method, article, or apparatus that comprises a list of elements is not necessarily limited to only those elements but may include other elements not expressly listed or inherent to such process, method, article, or apparatus. Further, unless expressly stated to the contrary, “or” refers to an inclusive or and not to an exclusive or. For example, a condition A or B is satisfied by any one of the following: A is true (or present) and B is false (or not present), A is false (or not present) and B is true (or present), and both A and B are true (or present).

Also, use of “a” or “an” are employed to describe elements and components described herein. This is done merely for convenience and to give a general sense of the scope of the invention. This description should be read to include one or at least one and the singular also includes the plural unless it is obvious that it is meant otherwise.

Unless otherwise defined, all technical and scientific terms used herein have the same meaning as commonly understood by one of ordinary skill in the art to which this invention belongs. In case of conflict, the present specification, including definitions, will control. Although methods and materials similar or equivalent to those described herein can be used in the practice or testing of embodiments of the present invention, suitable methods and materials are described below. In addition, the materials, methods, and examples are illustrative only and not intended to be limiting.

When an amount, concentration, or other value or parameter is given as either a range, preferred range or a list of upper preferable values and/or lower preferable values, this is to be understood as specifically disclosing all ranges formed from any pair of any upper range limit or preferred value and any lower range limit or preferred value, regardless of whether ranges are separately disclosed. Where a range of numerical values is recited herein, unless otherwise stated, the range is intended to include the endpoints thereof, and all integers and fractions within the range.

Z-HFO-1336mzz is a known compound, and can be made by the selective hydrogenation of hexafluoro-2-butyne with a Lindlar catalyst and hydrogen, such as disclosed in U.S. Patent Publication No. 2008-0269532.

E-HFO-1336mzz is also a known compound, and can be made through the reaction of 1,2-dichloro-1,1,4,4,4-pentafluorobutane with dried KF in distilled tetramethylene sulphone, such as disclosed in U.S. Patent No. 5,463,150.

Azeotrope-like Compositions of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz

This application includes compositions consisting essentially of (a) Z-HFO-1336mzz and (b) E-HFO-1336mzz; wherein the E-HFO-1336mzz is present in an effective amount to form an azeotrope-like mixture with Z-HFO-1336mzz.

- 5 By effective amount is meant an amount of E-HFO-1336mzz, which, when combined with Z-HFO-1336mzz, results in the formation of an azeotrope-like mixture. This definition includes the amounts of each component, which amounts may vary depending on the pressure applied to the composition so long as the azeotrope-like compositions continue to  
10 exist at the different pressures, but with possible different boiling points. Therefore, effective amount includes the amounts, such as may be expressed in weight or mole percentages, of each component of the compositions of the instant invention which form azeotrope-like compositions at temperatures or pressures other than as described herein.
- 15 As recognized in the art, an azeotropic composition is an admixture of two or more different components which, when in liquid form under a given pressure, will boil at a substantially constant temperature, which temperature may be higher or lower than the boiling temperatures of the individual components, and which will provide a vapor composition  
20 essentially identical to the overall liquid composition undergoing boiling. (see, e.g., M. F. Doherty and M.F. Malone, Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359).

Accordingly, the essential features of an azeotropic composition are that at a given pressure, the boiling point of the liquid composition is fixed  
25 and that the composition of the vapor above the boiling composition is essentially that of the overall boiling liquid composition (i.e., no fractionation of the components of the liquid composition takes place). It is also recognized in the art that both the boiling point and the weight percentages of each component of the azeotropic composition may  
30 change when the azeotropic composition is subjected to boiling at different pressures. Thus, an azeotropic composition may be defined in terms of the unique relationship that exists among the components or in terms of the compositional ranges of the components or in terms of exact weight

percentages of each component of the composition characterized by a fixed boiling point at a specified pressure.

For the purpose of this invention, an azeotrope-like composition means a composition that behaves like an azeotropic composition (i.e.,  
5 has constant boiling characteristics or a tendency not to fractionate upon boiling or evaporation). Hence, during boiling or evaporation, the vapor and liquid compositions, if they change at all, change only to a minimal or negligible extent. This is to be contrasted with non-azeotrope-like  
10 compositions in which during boiling or evaporation, the vapor and liquid compositions change to a substantial degree.

Additionally, azeotrope-like compositions exhibit dew point pressure and bubble point pressure with virtually no pressure differential. That is to say that the difference in the dew point pressure and bubble point  
15 pressure at a given temperature will be a small value. In this invention, compositions with a difference in dew point pressure and bubble point pressure of less than or equal to 5 percent (based upon the bubble point pressure) is considered to be azeotrope-like.

It is recognized in this field that when the relative volatility of a system approaches 1.0, the system is defined as forming an azeotropic or  
20 azeotrope-like composition. Relative volatility is the ratio of the volatility of component 1 to the volatility of component 2. The ratio of the mole fraction of a component in vapor to that in liquid is the volatility of the component.

To determine the relative volatility of any two compounds, a method known as the PTx method can be used. The vapor-liquid equilibrium  
25 (VLE), and hence relative volatility, can be determined either isothermally or isobarically. The isothermal method requires measurement of the total pressure of mixtures of known composition at constant temperature. In this procedure, the total absolute pressure in a cell of known volume is measured at a constant temperature for various compositions of the two  
30 compounds. The isobaric method requires measurement of the temperature of mixtures of known composition at constant pressure. In this procedure, the temperature in a cell of known volume is measured at a constant pressure for various compositions of the two compounds. Use

of the PTx Method is described in detail in "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, written by Harold R. Null, on pages 124 to 126.

These measurements can be converted into equilibrium vapor and liquid compositions in the PTx cell by using an activity coefficient equation model, such as the Non-Random, Two-Liquid (NRTL) equation, to represent liquid phase nonidealities. Use of an activity coefficient equation, such as the NRTL equation is described in detail in "The Properties of Gases and Liquids," 4th edition, published by McGraw Hill, written by Reid, Prausnitz and Poling, on pages 241 to 387, and in "Phase Equilibria in Chemical Engineering," published by Butterworth Publishers, 1985, written by Stanley M. Walas, pages 165 to 244. Without wishing to be bound by any theory or explanation, it is believed that the NRTL equation, together with the PTx cell data, can sufficiently predict the relative volatilities of the Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz compositions of the present invention and can therefore predict the behavior of these mixtures in multi-stage separation equipment such as distillation columns.

It was found through experiments that Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz form azeotrope-like compositions.

To determine the relative volatility of this binary pair, the PTx method described above was used. The pressure in a PTx cell of known volume was measured at constant temperature for various binary compositions. These measurements were then reduced to equilibrium vapor and liquid compositions in the cell using the NRTL equation.

The pressures measured versus the compositions in the PTx cell for Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz mixtures are shown in FIG. 1, which graphically illustrates the formation of azeotrope-like compositions consisting essentially of 1-10 mole % Z-HFO-1336mzz and 99-90 mole % E-HFO-1336mzz at about 20.0 °C and pressures ranging from about 22 to about 24 psia, and also illustrates the formation of azeotrope-like compositions consisting essentially of 96-99 mole % Z-HFO-1336mzz and 4-1 mole % E-HFO-1336mzz at about 20.0 °C and pressures ranging from about 9 to about 10 psia.

According to calculation, azeotrope-like compositions consisting essentially of 1-28 mole % Z-HFO-1336mzz and 99-72 mole % E-HFO-1336mzz are formed at temperatures ranging from about -40 °C to about 120 °C (i.e., over this temperature range, the difference in dew point pressure and bubble point pressure of the composition at a particular temperature is less than or equal to 5 percent (based upon the bubble point pressure)). In addition, azeotrope-like compositions consisting essentially of 85-99 mole % Z-HFO-1336mzz and 15-1 mole % E-HFO-1336mzz are formed at temperatures ranging from about -40 °C to about 120 °C (i.e., over this temperature range, the difference in dew point pressure and bubble point pressure of the composition at a particular temperature is less than or equal to 5 percent (based upon the bubble point pressure)).

Some embodiments of azeotrope-like compositions are listed in Table 1.

Table 1 Azeotrope-like compositions

| COMPONENTS                  | T (°C) | Mole Percentage Range     |
|-----------------------------|--------|---------------------------|
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | - 40   | 1-6/99-94 and 98-99/2-1   |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | - 20   | 1-7/99-93 and 97-99/3-1   |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 0      | 1-9/99-91 and 97-99/3-1   |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 20     | 1-10/99-90 and 96-99/4-1  |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 40     | 1-12/99-88 and 95-99/5-1  |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 60     | 1-15/99-85 and 94-99/6-1  |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 80     | 1-17/99-83 and 92-99/8-1  |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 100    | 1-22/99-78 and 90-99/10-1 |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 120    | 1-28/99-72 and 85-99/15-1 |

The azeotrope-like compositions of the present invention can be prepared by any convenient method including mixing or combining the desired amounts. In one embodiment of this invention, an azeotrope-like composition can be prepared by weighing the desired component amounts and thereafter combining them in an appropriate container.

Applications of the Azeotrope-like Compositions of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz

The azeotrope-like compositions of the present invention can be used in a wide range of applications, including their use as aerosol propellants, refrigerants, solvents, cleaning agents, blowing agents (foam expansion agents) for thermoplastic and thermoset foams, heat transfer media, gaseous dielectrics, fire extinguishing and suppression agents, power cycle working fluids, polymerization media, particulate removal fluids, carrier fluids, buffing abrasive agents, and displacement drying agents.

One embodiment of this invention provides a process for preparing a thermoplastic or thermoset foam. The process comprises using an azeotrope-like composition as a blowing agent, wherein said azeotrope-like composition consists essentially of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz.

Another embodiment of this invention provides a process for producing refrigeration. The process comprises condensing an azeotrope-like composition and thereafter evaporating said azeotrope-like composition in the vicinity of the body to be cooled, wherein said azeotrope-like composition consists essentially of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz.

Another embodiment of this invention provides a process using an azeotrope-like composition as a solvent, wherein said azeotrope-like composition consists essentially of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz.

Another embodiment of this invention provides a process for producing an aerosol product. The process comprises using an azeotrope-like composition as a propellant, wherein said azeotrope-like composition consists essentially of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz.

Another embodiment of this invention provides a process using an azeotrope-like composition as a heat transfer media, wherein said azeotrope-like composition consists essentially of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz.

5 Another embodiment of this invention provides a process for extinguishing or suppressing a fire. The process comprises using an azeotrope-like composition as a fire extinguishing or suppression agent, wherein said azeotrope-like composition consists essentially of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz.

10 Another embodiment of this invention provides a process using an azeotrope-like composition as dielectrics, wherein said azeotrope-like composition consists essentially of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz.

Foam-forming Compositions Containing the Azeotrope-like Compositions of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz

This application also includes foam-forming compositions comprising: (a) azeotrope-like composition of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz as described in this disclosure; and (b) an active hydrogen-containing compound having two or more active hydrogens.

20 Azeotrope-like compositions of Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz can be used as blowing agents for making polyurethane or polyisocyanurate polymer foams. Typically Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz are combined prior to mixing with the other components in the foam-forming compositions. Alternatively, one can be mixed with some or  
25 all of the other components before the other is mixed in. For example, Z-HFO-1336mzz can be first mixed with the other components in the foam-forming compositions before E-HFO-1336mzz is added in.

The active hydrogen-containing compounds of this disclosure can comprise compounds having two or more groups that contain an active  
30 hydrogen atom reactive with an isocyanate group, such as described in U.S. Patent No. 4,394,491. Examples of such compounds have at least two hydroxyl groups per molecule, and more specifically comprise polyols, such as polyether or polyester polyols. Examples of such polyols are those which have an equivalent weight of about 50 to about 700, normally of

about 70 to about 300, more typically of about 90 to about 270, and carry at least 2 hydroxyl groups, usually 3 to 8 such groups.

Examples of suitable polyols comprise polyester polyols such as aromatic polyester polyols, e.g., those made by transesterifying  
5 polyethylene terephthalate (PET) scrap with a glycol such as diethylene glycol, or made by reacting phthalic anhydride with a glycol. The resulting polyester polyols may be reacted further with ethylene - and/or propylene oxide - to form an extended polyester polyol containing additional internal alkyleneoxy groups.

10 Examples of suitable polyols also comprise polyether polyols such as polyethylene oxides, polypropylene oxides, mixed polyethylene-propylene oxides with terminal hydroxyl groups, among others. Other suitable polyols can be prepared by reacting ethylene and/or propylene oxide with an initiator having 2 to 16, generally 3 to 8 hydroxyl groups as  
15 present, for example, in glycerol, pentaerythritol and carbohydrates such as sorbitol, glucose, sucrose and the like polyhydroxy compounds. Suitable polyether polyols can also include aliphatic or aromatic amine-based polyols.

This application also includes processes for producing a closed-cell  
20 polyurethane or polyisocyanurate polymer foam comprising: reacting an effective amount of the foam-forming composition of this disclosure with a suitable polyisocyanate.

Typically, before reacting with a suitable polyisocyanate, the active  
hydrogen-containing compound described hereinabove and optionally  
25 other additives are mixed with the blowing agent to form a foam-forming composition. Such foam-forming composition is typically known in the art as an isocyanate-reactive preblend, or B-side composition. The foam-forming composition of this invention can be prepared in any manner convenient to one skilled in this art, including simply weighing desired  
30 quantities of each component and, thereafter, combining them in an appropriate container at appropriate temperatures and pressures.

When preparing polyisocyanate-based foams, the polyisocyanate reactant is normally selected in such proportion relative to that of the active hydrogen-containing compound that the ratio of the equivalents of

isocyanate groups to the equivalents of active hydrogen groups, i.e., the foam index, is from about 0.9 to about 10 and in most cases from about 1 to about 4.

While any suitable polyisocyanate can be employed in the instant process, examples of suitable polyisocyanates useful for making polyisocyanate-based foam comprise at least one of aromatic, aliphatic and cycloaliphatic polyisocyanates, among others. Representative members of these compounds comprise diisocyanates such as meta- or paraphenylene diisocyanate, toluene-2,4-diisocyanate, toluene-2,6-diisocyanate, hexamethylene-1,6-diisocyanate, tetramethylene-1,4-diisocyanate, cyclohexane-1,4-diisocyanate, hexahydrotoluene diisocyanate (and isomers), naphthylene-1,5-diisocyanate, 1-methylphenyl-2,4-phenyldiisocyanate, diphenylmethane-4,4-diisocyanate, diphenylmethane-2,4-diisocyanate, 4,4'-biphenylenediisocyanate and 3,3-dimethoxy-4,4'-biphenylenediisocyanate and 3,3-dimethyldiphenylpropane-4,4-diisocyanate; triisocyanates such as toluene-2,4,6-triisocyanate and polyisocyanates such as 4,4'-dimethyldiphenylmethane-2,2,5,5-tetraisocyanate and the diverse polymethylenepoly-phenyloxy polyisocyanates, mixtures thereof, among others.

A crude polyisocyanate may also be used in the practice of this invention, such as the crude toluene diisocyanate obtained by the phosgenating a mixture comprising toluene diamines, or the crude diphenylmethane diisocyanate obtained by the phosgenating crude diphenylmethanediamine. Specific examples of such compounds comprise methylene-bridged polyphenylpolyisocyanates, due to their ability to crosslink the polyurethane.

It is often desirable to employ minor amounts of additives in preparing polyisocyanate-based foams. Among these additives comprise one or more members from the group consisting of catalysts, surfactants, flame retardants, preservatives, colorants, antioxidants, reinforcing agents, filler, antistatic agents, among others well known in this art.

Depending upon the composition, a surfactant can be employed to stabilize the foaming reaction mixture while curing. Such surfactants normally comprise a liquid or solid organosilicone compound. The surfactants are employed in amounts sufficient to stabilize the foaming reaction mixture against collapse and to prevent the formation of large, uneven cells. In one embodiment of this invention, about 0.1% to about 5% by weight of surfactant based on the total weight of all foaming ingredients (i.e. blowing agents + active hydrogen-containing compounds + polyisocyanates + additives) are used. In another embodiment of this invention, about 1.5% to about 3% by weight of surfactant based on the total weight of all foaming ingredients are used.

One or more catalysts for the reaction of the active hydrogen-containing compounds, e.g. polyols, with the polyisocyanate may be also employed. While any suitable urethane catalyst may be employed, specific catalyst comprise tertiary amine compounds and organometallic compounds. Exemplary such catalysts are disclosed, for example, in U.S. Patent No. 5,164,419, which disclosure is incorporated herein by reference. For example, a catalyst for the trimerization of polyisocyanates, such as an alkali metal alkoxide, alkali metal carboxylate, or quaternary amine compound, may also optionally be employed herein. Such catalysts are used in an amount which measurably increases the rate of reaction of the polyisocyanate. Typical amounts of catalysts are about 0.1% to about 5% by weight based on the total weight of all foaming ingredients.

In the process of making a polyisocyanate-based foam, the active hydrogen-containing compound (e.g. polyol), polyisocyanate and other components are contacted, thoroughly mixed, and permitted to expand and cure into a cellular polymer. The mixing apparatus is not critical, and various conventional types of mixing head and spray apparatus are used. By conventional apparatus is meant apparatus, equipment, and procedures conventionally employed in the preparation of isocyanate-based foams in which conventional isocyanate-based foam blowing agents, such as fluorotrichloromethane ( $\text{CCl}_3\text{F}$ , CFC-11), are employed. Such conventional apparatus are discussed by: H. Boden et al. in chapter

4 of the Polyurethane Handbook, edited by G. Oertel, Hanser Publishers, New York, 1985; a paper by H. Grunbauer et al. titled "Fine Celled CFC-Free Rigid Foam - New Machinery with Low Boiling Blowing Agents" published in Polyurethanes 92 from the Proceedings of the SPI 34th Annual Technical/Marketing Conference, October 21-October 24, 1992, New Orleans, Louisiana; and a paper by M. Taverna et al. titled "Soluble or Insoluble Alternative Blowing Agents? Processing Technologies for Both Alternatives, Presented by the Equipment Manufacturer", published in Polyurethanes World Congress 1991 from the Proceedings of the SPI/ISOPA September 24-26, 1991, Acropolis, Nice, France.

In one embodiment of this invention, a preblend of certain raw materials is prepared prior to reacting the polyisocyanate and active hydrogen-containing components. For example, it is often useful to blend the polyol(s), blowing agent, surfactant(s), catalysts(s) and other foaming ingredients, except for polyisocyanates, and then contact this blend with the polyisocyanate. Alternatively, all the foaming ingredients may be introduced individually to the mixing zone where the polyisocyanate and polyol(s) are contacted. It is also possible to pre-react all or a portion of the polyol(s) with the polyisocyanate to form a prepolymer.

The invention composition and processes are applicable to the production of all kinds of expanded polyurethane foams, including, for example, integral skin, RIM and flexible foams, and in particular rigid closed-cell polymer foams useful in spray insulation, as pour-in-place appliance foams, or as rigid insulating board stock and laminates.

This application also includes closed-cell polyurethane or polyisocyanurate polymer foams prepared from reaction of an effective amount of the foam-forming composition of this disclosure with a suitable polyisocyanate.

## EXAMPLES

The concepts described herein will be further described in the following examples, which do not limit the scope of the invention described in the claims.

VORANOL® 490 is a sucrose/glycerine initiated polyether polyol from Dow Chemical Co.

VORANOL® 391 is a toluene diamine (o-TDA) initiated aromatic polyether polyol from Dow Chemical Co.

5 STEPANPOL® PS2502A is a polyester polyol from Stepan Co.

NIAX Silicone L-6900 is a surfactant comprising 60-90% siloxane polyalkyleneoxide copolymer and 10-30% polyalkylene oxide available from Momentive Performance Materials.

10 POLYCAT® 8 is N,N-dimethylcyclohexylamine from Air Products Inc.

POLYCAT® 5 is pentamethyldiethylenetriamine from Air Products Inc.

CURITHANE® 52 is 2-methyl(n-methyl amino b-sodium acetate nonyl phenol) from Air Products Inc.

15 PAPI 27 is polymethylene polyphenyl isocyanate from Dow Chemical Co.

### EXAMPLE 1

20 In Example 1, a polyurethane foam was made using an azeotrope - like blowing agent composition of 3 weight % of E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene and 97 weight % of Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene. The foam-forming composition is shown in Table 2. The k-factor and other properties of the resultant foam is shown in Table 3. The foam exhibited good dimensional stability and cell structure, and had a density of 1.7 pcf  
25 (pounds-per-cubic-feet).

By "cream time", it is meant to refer to the time period starting from the mixing of the active hydrogen-containing compound with polyisocyanate, and ending at when the foaming starts to occur and color of the mixture starts to change.

30 By "rise time", it is meant to refer to the time period starting from the mixing of the active hydrogen-containing compound with polyisocyanate, and ending at when the foam rising stops.

By "tack free time", it is meant to refer to the time period starting from the mixing of the active hydrogen-containing compound with

polyisocyanate, and ending at when the surface of the foam is no longer tacky.

- By “initial k-factor”, it is meant to refer to the polymer foam’s thermal conductivity measured at a mean temperature of 75 °F approximately one day after the foam is formed and becomes tack free.

Blowing agents Z-HFO-1336mzz and E-HFO-1336mzz were premixed to form an azeotrope -like mixture containing 3 weight % of E-HFO-1336mzz and 97 weight % of Z-HFO-1336mzz.

- Polyols, surfactant, catalysts, water and the above made blowing agent mixture (3 weight % of E-HFO-1336mzz and 97 weight % of Z-HFO-1336mzz) were pre-mixed by hand and then mixed with polyisocyanate. The amount of each component is illustrated in Table 2 as parts-by-weight (pbw) based on the total weight of the polyols. The resulting mixture was poured into a 8”x8”x2.5” paper box to form the polyurethane foam.

Table 2 Polyurethane formulation

| Component                         | Quantity (pbw) |
|-----------------------------------|----------------|
| VORANOL® 490                      | 40             |
| VORANOL® 391                      | 35             |
| STEPANPOL® PS2502A                | 25             |
| NIAX Silicone L-6900              | 6.0            |
| POLYCAT® 8                        | 3.0            |
| POLYCAT® 5                        | 0.38           |
| CURITHANE® 52                     | 0.50           |
| Water                             | 1.7            |
| Blowing Agent Composition         | 42.1           |
| Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene | 40.79          |
| E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene | 1.26           |
| PAPI 27                           | 148            |
| Foam Index                        | 1.2            |

Table 3. Polyurethane foam properties

|                                                 |       |
|-------------------------------------------------|-------|
| Cream Time(second)                              | 9     |
| Rise Time(second)                               | 65    |
| Tack Free Time (second)                         | 75    |
| Foam density (pounds-per-cubic-feet)            | 1.7   |
| Initial k-factor (Btu•in/ft <sup>2</sup> •h•°F) | 0.136 |

CLAIMS

1. An azeotrope-like composition consisting essentially of:
  - (a) Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene; and
  - 5 (b) E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene; wherein the E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene is present in an effective amount to form an azeotrope-like combination with the Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene.
2. A process for preparing a thermoplastic or thermoset foam comprising using the azeotrope-like composition of Claim 1 as a blowing  
10 agent.
3. A process for producing refrigeration comprising condensing the azeotrope-like composition of Claim 1 and thereafter evaporating said azeotrope-like composition in the vicinity of the body to be cooled.
4. A process comprising using the azeotrope-like composition of  
15 Claim 1 as a solvent.
5. A process for producing an aerosol product comprising using the azeotrope-like composition of Claim 1 as a propellant.
6. A process comprising using the azeotrope-like composition of Claim 1 as a heat transfer media.
- 20 7. A process for extinguishing or suppressing a fire comprising using the azeotrope-like composition of Claim 1 as a fire extinguishing or suppression agent.
8. A process comprising using the azeotrope-like composition of Claim 1 as dielectrics.
- 25 9. A foam-forming composition comprising:
  - (a) the azeotrope-like composition of Claim 1; and
  - (b) an active hydrogen-containing compound having two or more active hydrogens.
- 30 10. A process for producing a closed-cell polyurethane or polyisocyanurate polymer foam comprising: reacting an effective amount of the foam-forming composition of Claim 9 with a suitable polyisocyanate.

11. A closed-cell polyurethane or polyisocyanurate polymer foam prepared from reaction of an effective amount of the foam-forming composition of Claim 9 with a suitable polyisocyanate.

1/1

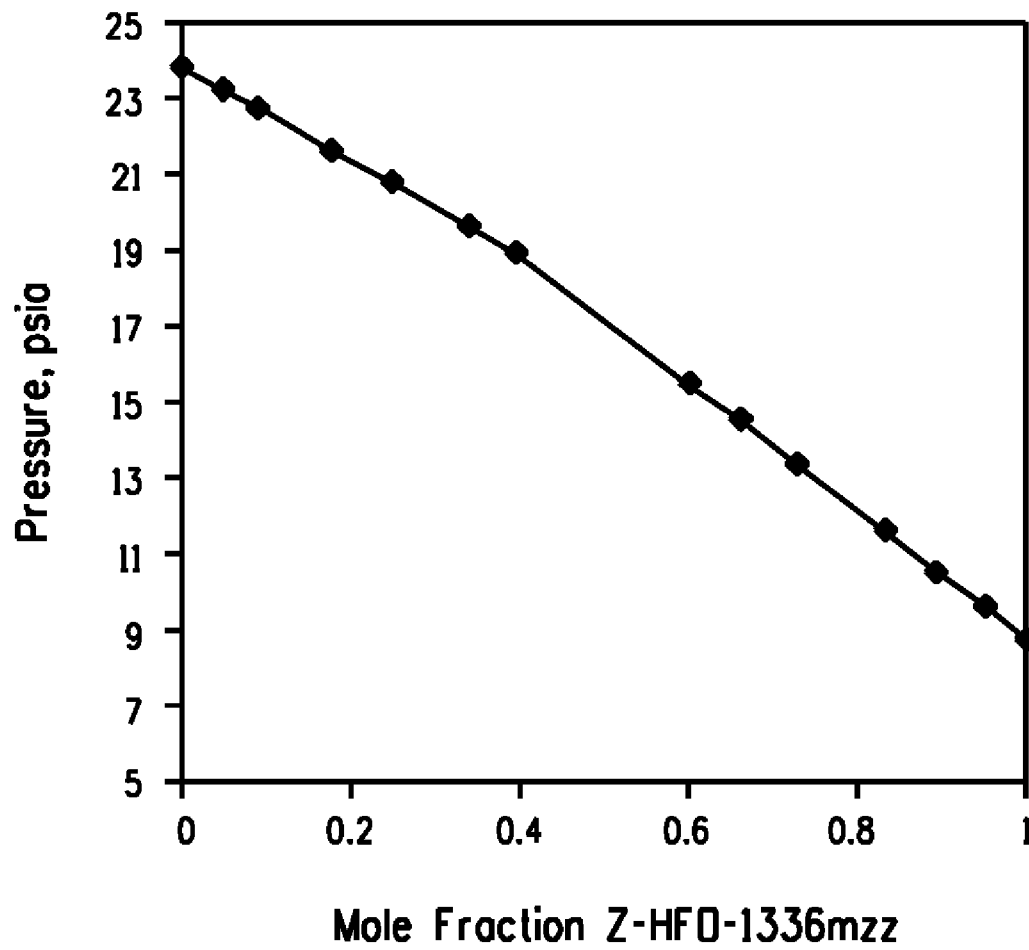


FIG. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2013/026133

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A62D1/00 C09K5/04 C09K3/30 C08J9/14 A62D1/02  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A62D C09K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2009/014966 A1 (DU PONT [US]; LOH GARY [US]; CREAZZO JOSEPH ANTHONY [US])<br>29 January 2009 (2009-01-29)<br>claims<br>page 1, lines 7-14<br>page 3, lines 18-26<br>example 2; table 3<br>----- | 1,2,4,<br>9-11        |
| X         | WO 2010/141669 A1 (DU PONT [US]; MINOR BARBARA HAVILAND [US]; KONTOMARIS KONSTANTINOS [US])<br>9 December 2010 (2010-12-09)<br>page 1, lines 6-9<br>page 7, lines 1-9<br>claims<br>-----<br>-/-    | 1,3,5-8               |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2013

Date of mailing of the international search report

19/04/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schoenhentz, Jérôme

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2013/026133

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2009/155490 A1 (DU PONT [US]; ROBIN MARK L [US]) 23 December 2009 (2009-12-23)<br>page 1, lines 11-12<br>page 15, lines 8-15<br>----- | 1-11                  |
| A         | US 2009/012335 A1 (NAPPA MARIO JOSEPH [US] ET AL) 8 January 2009 (2009-01-08)<br>examples 1-16; tables 1-14<br>-----                     | 1-11                  |
| A         | WO 2009/114398 A1 (ARKEMA INC [US]; VAN HORN BRETT L [US]; BONNET PHILIPPE [US]) 17 September 2009 (2009-09-17)<br>claim 36<br>-----     | 1-11                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/026133

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date         |
|-------------------------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| WO 2009014966                             | A1                  | 29-01-2009                  | AR 067612 A1 14-10-2009     |
|                                           |                     | AU 2008279420 A1 29-01-2009 |                             |
|                                           |                     | CA 2693203 A1 29-01-2009    |                             |
|                                           |                     | CN 101754997 A 23-06-2010   |                             |
|                                           |                     | EP 2170981 A1 07-04-2010    |                             |
|                                           |                     | JP 2010534254 A 04-11-2010  |                             |
|                                           |                     | KR 20100063027 A 10-06-2010 |                             |
|                                           |                     | US 2010210747 A1 19-08-2010 |                             |
|                                           |                     | WO 2009014966 A1 29-01-2009 |                             |
| WO 2010141669                             | A1                  | 09-12-2010                  | AU 2010256585 A1 27-10-2011 |
|                                           |                     | CN 102459498 A 16-05-2012   |                             |
|                                           |                     | EP 2438135 A1 11-04-2012    |                             |
|                                           |                     | JP 2012528926 A 15-11-2012  |                             |
|                                           |                     | KR 20120044965 A 08-05-2012 |                             |
|                                           |                     | US 2012042669 A1 23-02-2012 |                             |
|                                           |                     | WO 2010141669 A1 09-12-2010 |                             |
| WO 2009155490                             | A1                  | 23-12-2009                  | AU 2009259965 A1 23-12-2009 |
|                                           |                     | CA 2725404 A1 23-12-2009    |                             |
|                                           |                     | CN 102066521 A 18-05-2011   |                             |
|                                           |                     | CO 6280546 A2 20-05-2011    |                             |
|                                           |                     | EP 2285930 A1 23-02-2011    |                             |
|                                           |                     | JP 2011525209 A 15-09-2011  |                             |
|                                           |                     | KR 20110038044 A 13-04-2011 |                             |
|                                           |                     | WO 2009155490 A1 23-12-2009 |                             |
| US 2009012335                             | A1                  | 08-01-2009                  | CA 2686603 A1 08-01-2009    |
|                                           |                     | CN 101687736 A 31-03-2010   |                             |
|                                           |                     | EP 2173693 A1 14-04-2010    |                             |
|                                           |                     | JP 2010532760 A 14-10-2010  |                             |
|                                           |                     | KR 20100046147 A 06-05-2010 |                             |
|                                           |                     | RU 2010103460 A 10-08-2011  |                             |
|                                           |                     | TW 200922906 A 01-06-2009   |                             |
|                                           |                     | US 2009012335 A1 08-01-2009 |                             |
|                                           |                     | US 2009240089 A1 24-09-2009 |                             |
|                                           |                     | WO 2009006358 A1 08-01-2009 |                             |
| WO 2009114398                             | A1                  | 17-09-2009                  | CN 101687738 A 31-03-2010   |
|                                           |                     | CN 101688107 A 31-03-2010   |                             |
|                                           |                     | EP 2164917 A1 24-03-2010    |                             |
|                                           |                     | EP 2247562 A1 10-11-2010    |                             |
|                                           |                     | JP 2010531927 A 30-09-2010  |                             |
|                                           |                     | JP 2010531970 A 30-09-2010  |                             |
|                                           |                     | KR 20100017979 A 16-02-2010 |                             |
|                                           |                     | KR 20100017985 A 16-02-2010 |                             |
|                                           |                     | KR 20100017988 A 16-02-2010 |                             |
|                                           |                     | US 2010326095 A1 30-12-2010 |                             |
|                                           |                     | US 2011012052 A1 20-01-2011 |                             |
|                                           |                     | US 2012007016 A1 12-01-2012 |                             |
|                                           |                     | WO 2009114398 A1 17-09-2009 |                             |
|                                           |                     | WO 2009151669 A1 17-12-2009 |                             |
|                                           |                     | WO 2013043425 A1 28-03-2013 |                             |

Campo de la descripción

## 10 Descripción de industrias afines

Muchas industrias han trabajado durante las últimas décadas para encontrar sustitutos de los clorofluorocarbonos (CFC) y de los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que provocan la reducción del ozono. Los CFC y los HCFC se han empleado en una amplia variedad de aplicaciones, incluso el uso como propelentes de aerosol, refrigerantes, agentes de limpieza, agentes de expansión para espumas termoplásticas y termoestables, medios de transferencia de calor, dieléctricos gaseosos, agentes extinguidores y supresores de fuego, fluidos de trabajo mecánico, medios de polimerización, fluidos particulados de eliminación, fluidos portadores, agentes abrasivos de esmerilado, y agentes de secado por desplazamiento. En la búsqueda de sustitutos para estos compuestos versátiles, muchas industrias han adoptado el uso de hidrofluorocarbonos (HFCs).

Los HFC no contribuyen a la destrucción del ozono estratosférico, pero son de interés 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 examinado cuidadosamente, y su uso extenso también podría ser limitado en el futuro. Además, se necesitan composiciones que no contribuyan a la destrucción del ozono estratosférico y que a la vez tengan bajo potencial de calentamiento global (GWP).

Se cree que ciertas hidrofluoroolefinas, tales como 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ , FC-1336mzz, HFO-1336mzz), cumplen ambos objetivos.

Las espumas a base de poliisocianato de celdas cerradas se usan ampliamente para propósitos de aislamiento, por ejemplo, en construcción de edificios y en la fabricación de aparatos eléctricos de uso eficiente de energía. En la industria de la construcción se usan planchas de poliuretano/poliisocianurato en techados y recubrimientos laterales por sus capacidades aislantes y de soporte de peso.

Las espumas de poliuretano vertidas y atomizadas se usan ampliamente para una variedad de aplicaciones que incluyen aislamiento de techados, aislamiento de estructuras grandes tales como tanques de almacenamiento, aislamiento de aparatos tales como refrigeradores y congeladores, aislamiento de camionetas y vagones refrigerados, etc.

Toda esta variedad de tipos de espumas de poliuretano/poliisocianurato requiere agentes sopladores para su fabricación. Las espumas de aislamiento dependen del uso de agentes sopladores de halocarbono, no sólo para  
5 espumar el polímero, sino principalmente por su baja conductividad térmica del vapor, una característica muy importante para el valor del aislamiento.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10 Esta descripción proporciona una composición que consiste esencialmente en (a) Z-HFO-1336mzz y (b) E-HFO-1336mzz; en donde el E-HFO-1336mzz está presente en una cantidad efectiva o para formar una mezcla similar a un azeótropo con Z-HFO-1336mzz.

15

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS ILUSTRACIONES

Figura 1 - La Figura 1 es una representación gráfica de una composición similar a un azeótropo de Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz a una temperatura de aproximadamente 20,0 °C.

20

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En diversas aplicaciones, lo deseable es el uso de un componente sencillo puro o de una mezcla azeotrópica o similar a un azeótropo. Por ejemplo, cuando la composición de un agente soplador (también conocido como agente de expansión de espuma o composición de expansión de espuma) no es un componente sencillo puro o una mezcla azeotrópica o similar a un azeótropo, la composición puede cambiar durante su aplicación en el proceso formador de espuma. Dicho cambio en la composición podría perjudicar el proceso o causar un rendimiento deficiente en la aplicación. Además, en las aplicaciones de refrigeración, usualmente se pierde un refrigerante durante la operación a través de fugas en los sellos del eje, en las conexiones de las mangueras, en las soldaduras y en las líneas discontinuas. Adicionalmente, el refrigerante se puede liberar en la atmósfera durante los procedimientos de mantenimiento del equipo de refrigeración. Si el refrigerante no es un componente sencillo puro o una composición azeotrópica o similar a un azeótropo, la composición del refrigerante puede cambiar cuando se filtra o se descarga en la atmósfera desde el equipo de refrigeración. El cambio en la composición del refrigerante puede causar que éste se torne inflamable o que tenga un rendimiento deficiente de refrigeración. Consecuentemente, existe la necesidad de usar mezclas azeotrópicas o similares

a un azeótropo en estas y otras aplicaciones, por ejemplo, mezclas azeotrópicas o similares a azeótropos que contienen Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ( $\text{Z-CF}_3\text{CH=CHCF}_3$ , Z-FC-1336mzz, Z-HFO-1336mzz) y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno  
5 (E- $\text{CF}_3\text{CH=CHCF}_3$ , E-FC-1336mzz, E-HFO-1336mzz).

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

HFO-1336mzz puede existir como uno de dos isómeros configuracionales, *E* o *Z*. HFO-1336mzz, como se usa en la  
10 presente descripción, se refiere a los isómeros, Z-HFO-1336mzz o E-HFO-1336mzz, así como cualquier combinación o mezcla de tales isómeros.

Como se usan en la presente, los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene”  
15 o cualquier otra variante de éstos, pretenden abarcar una inclusión no excluyente. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado a esos elementos únicamente, sino que puede incluir otros elementos que no se enumeren  
20 expresamente o sean inherentes a ese proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se especifique expresamente en contrario, la disyunción se relaciona con un “o” incluyente y no con un “o” excluyente. Por ejemplo, una condición A o B se satisface mediante cualquiera de los

siguientes criterios: A es verdadero (o actual) y B es falso (o no actual), A es falso (o no actual) y B es verdadero (o actual), y tanto A como B son verdaderos (o actuales).

También, “un” o “uno/una” se usan para describir  
5 elementos y componentes descritos en la presente. Esto se hace solamente por conveniencia y para dar una sensación general del alcance de la invención. Debe interpretarse que esta descripción incluye uno o por lo menos uno, y que el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio  
10 que se quiere significar lo contrario.

A menos que se definan de cualquier otra forma, todos los términos científicos y técnicos usados en la presente tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por una persona de experiencia ordinaria en la técnica a la que esta  
15 invención pertenece. En caso de conflicto, la especificación de la presente, que incluyen las definiciones, deberá regir. Si bien los métodos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en la presente se pueden usar en la práctica o prueba de modalidades de la presente invención, a  
20 continuación se describen métodos y materiales adecuados. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solamente ilustrativos y no tienen por objeto resultar limitantes.

Cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da ya sea como un intervalo, el intervalo  
25 preferido o una lista de valores preferibles superiores y

valores preferibles inferiores, esto se entenderá específicamente como una descripción de todos los intervalos formados de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido sin considerar si los intervalos se describen separadamente. En los casos en que en la presente se menciona un intervalo de valores numéricos, a menos que se establezca de cualquier otra forma, el intervalo pretende incluir los límites de éste y todos los números enteros y fracciones comprendidos dentro del intervalo.

El Z-HFO-1336mzz es un compuesto conocido y se puede preparar mediante la hidrogenación selectiva de hexafluoro-2-butino con un catalizador Lindlar e hidrógeno, tal como se describe en la publicación de patente de los Estados Unidos núm. 2008-0269532.

E-HFO-1336mzz es, además, un compuesto conocido, y puede elaborarse a través de la reacción de 1,2-dicloro-1,1,4,4,4-pentafluorobutano con KF seco en sulfona de tetrametileno destilada, tal como se describe en la. patente de los Estados Unidos núm. 5.463.150.

Composiciones similares a azeótropos de Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz

Esta aplicación incluye composiciones que consisten esencialmente en (a) Z-HFO-1336mzz y (b) E-HFO-1336mzz; en donde el E-HFO-1336mzz está presente en una cantidad

efectiva para formar una mezcla similar a un azeótropo con Z-HFO-1336mzz.

Por cantidad efectiva, se entiende una cantidad de E-HFO-1336mzz, que, cuando se combina con Z-HFO-1336mzz, da  
5 como resultado la formación de una mezcla similar a un azeótropo. Esta definición incluye las cantidades de cada componente, cuyas cantidades pueden variar dependiendo de la presión aplicada a la composición, siempre que las composiciones similares a azeótropos existan a las  
10 diferentes presiones, pero con posibles puntos de ebullición diferentes. Por lo tanto, la cantidad efectiva incluye las cantidades tales como las expresadas en porcentaje de peso o porcentaje molar de cada componente de las composiciones de la presente invención, las cuales forman composiciones  
15 similares a un azeótropo a temperaturas o presiones diferentes de las descritas en la presente descripción.

Como se reconoce en la técnica, una composición azeotrópica es una combinación de dos o más componentes diferentes que, en forma líquida y bajo una presión dada,  
20 hervirá a una temperatura prácticamente constante; esta temperatura puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, lo que proporcionará una composición de vapor prácticamente idéntica a la composición de todo el líquido en ebullición  
25 en su conjunto. (Véase, por ejemplo., M. F. Doherty y M.F.

Malone, Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill (Nueva 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 se ajusta y que la composición del vapor por encima de la composición en ebullición es prácticamente la de la composición de todo el líquido en ebullición en su conjunto (es decir, no se produce fraccionamiento de los componentes de la composición del líquido). También se reconoce en la técnica que tanto los puntos de ebullición como los porcentajes de peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando ésta se somete a ebullición a diferentes presiones. De esa manera, la composición azeotrópica se puede definir en términos de la relación particular que existe entre los componentes, en términos de los intervalos composicionales de los componentes, o en términos de porcentajes de peso exactos de cada componente de la composición caracterizados por un punto de ebullición ajustado a una presión específica.

Para el propósito de esta invención, una composición similar a un azeótropo se refiere a una composición que se comporta como una composición azeotrópica (es decir, tiene características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse en ebullición o evaporación). Por lo tanto, si durante la ebullición o evaporación las composiciones del

vapor y del líquido llegan a cambiar, éstas cambian únicamente en un grado mínimo o despreciable. Esto es para contrastar con las composiciones distintas a azeótropos en las que durante la ebullición o evaporación las composiciones  
5 del vapor y del líquido cambian en un grado sustancial.

Adicionalmente, las composiciones similares a azeótropos virtualmente no muestran presión diferencial entre la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja. Esto quiere decir que la diferencia entre  
10 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 entre la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja menor o igual que 5 por ciento (basada en la presión  
15 en el punto de burbuja) se consideran similares a azeótropos.

En este campo se reconoce que cuando la volatilidad relativa de un sistema se aproxima a 1,0 el sistema se define por formar una composición azeotrópica o una similar a un azeótropo. Volatilidad relativa es la relación de la  
20 volatilidad del componente 1 a la volatilidad del componente 2. La relación de la fracción molar de un componente en vapor a aquella en líquido es la volatilidad del componente.

Para determinar la volatilidad relativa de dos compuestos se usa un método conocido como método PTx. El  
25 equilibrio vapor-líquido (EVL) y, por lo tanto, la

volatilidad relativa, se pueden determinar ya sea isotérmicamente o isobáricamente. El método isotérmico requiere la medición de la presión total de las mezclas de composición conocida a temperatura constante. En este  
5 procedimiento la presión absoluta total en una celda de volumen conocido se mide a una temperatura constante para diversas 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  
10 procedimiento, la temperatura en una celda de volumen conocido se determina a una presión constante para diversas composiciones de los dos compuestos. El uso del método PTx se describe en detalle en "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, escrito por  
15 Harold R. Null, en las páginas 124 a 126.

Estas mediciones se pueden convertir en composiciones de vapor y líquido en equilibrio en la celda PTx usando un modelo de ecuación de coeficiente de actividad, tal como la ecuación no aleatoria para dos líquidos (NRTL, por sus siglas  
20 en inglés), para representar lo que no es ideal en la fase líquida. El uso de una ecuación de coeficiente de actividad, tal como la ecuación NRTL, se describe detalladamente en "The Properties of Gases and Liquids," 4.º edición, publicado por McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz y 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. Sin desear estar limitados por cualquier teoría o explicación, se cree  
5 que la ecuación NRTL, junto con los datos de la celda PTx, pueden predecir suficientemente las volatilidades relativas de las composiciones Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz de la presente invención y pueden, por lo tanto, predecir el comportamiento de estas mezclas en equipo de separación  
10 multietapas, tales como las columnas de destilación.

Por medio de experimentos se determinó que Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz forman composiciones similares a azeótropos.

Para determinar la volatilidad relativa de este par binario se usó el método PTx descrito anteriormente. La presión  
15 en una celda PTx de volumen conocido se midió a temperatura constante para diversas composiciones binarias. Después, estas mediciones se redujeron a composiciones de vapor y líquido en equilibrio en la celda usando la ecuación NRTL.

Estas presiones medidas en función de las composiciones  
20 en la celda para las mezclas Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz se muestran en la Figura 1, que ilustra, gráficamente, la formación de composiciones similares a azeótropo que consisten esencialmente en 1-10 mol % de Z-HFO-1336mzz y 99-90 mol % de E-HFO-1336mzz a aproximadamente 20,0 °C y

presiones que varían de aproximadamente 151,7 kPa a aproximadamente 165,5 kPa (22 a aproximadamente 24 psia), e ilustra, además, la formación de composiciones similares a azeótropos que consisten esencialmente en 96-99 mol % de Z-HFO-1336mzz y 4-1 mol % de E-HFO-1336mzz a aproximadamente 20,0 °C y presiones que varían de aproximadamente 62,1 kPa a aproximadamente 68,9 kPa (9 a aproximadamente 10 psia).

De conformidad con los cálculos, las composiciones similares a azeótropos que consisten esencialmente en 1-28 mol % de Z-HFO-1336mzz y 99-72 mol % E-HFO-1336mzz se forman en temperaturas que varían de aproximadamente -40 °C a aproximadamente 120 °C (es decir, sobre este intervalo de temperatura, la diferencia en la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja de la composición a una temperatura particular es menor o igual que 5 por ciento (con base en la presión del punto de burbuja)). Adicionalmente, las composiciones similares a azeótropos que consisten esencialmente en 85-99 mol % de Z-HFO-1336mzz y 15-1 mol % de E-HFO-1336mzz se forman a temperaturas que varían de aproximadamente -40 °C a aproximadamente 120 °C (es decir, sobre este intervalo de temperatura, la diferencia en la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja de la composición a una temperatura particular es menor o igual que 5 por ciento (con base en la presión del punto de burbuja)).

Algunas modalidades de composiciones similares a un azeótropo se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones similares a un azeótropo

| COMPONENTES                 | T (°C) | Intervalo de porcentaje molar |
|-----------------------------|--------|-------------------------------|
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | - 40   | 1-6/99-94 y 98-99/2-1         |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | - 20   | 1-7/99-93 y 97-99/3-1         |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 0      | 1-9/99-91 y 97-99/3-1         |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 20     | 1-10/99-90 y 96-99/4-1        |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 40     | 1-12/99-88 y 95-99/5-1        |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 60     | 1-15/99-85 y 94-99/6-1        |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 80     | 1-17/99-83 y 92-99/8-1        |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 100    | 1-22/99-78 y 90-99/10-1       |
| Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz | 120    | 1-28/99-72 y 85-99/15-1       |

5 Las composiciones similares a azeótropos de la presente invención pueden prepararse mediante cualquier método conveniente que incluye el mezclado o la combinación de las cantidades deseadas. En una modalidad de esta invención, una composición similar a un azeótropo puede prepararse mediante  
 10 el pesado de las cantidades deseadas del componente para combinarlas después en un recipiente adecuado.

Aplicaciones de las composiciones similares a azeótropos de  
Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz

Las composiciones similares a azeótropos de la presente invención pueden usarse en un intervalo amplio de  
5 aplicaciones, que incluyen su uso como propelentes de aerosol, refrigerantes, solventes, agentes de limpieza, agentes de soplado (agentes de expansión de espuma) para espumas termoplásticas y termoestables, medios de transferencia de calor, dieléctricos gaseosos, agentes  
10 extinguidores y supresores de fuego, fluidos de trabajo mecánico, medios de polimerización, fluidos particulados de eliminación, fluidos portadores, agentes abrasivos de esmerilado, y agentes de secado por desplazamiento.

Una modalidad de esta invención proporciona un proceso  
15 para preparar espuma termoplástica o termoestable. El proceso comprende usar una composición similar a un azeótropo como un agente de soplado, en donde dicha composición similar a un azeótropo consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz.

20 Otra modalidad de esta invención proporciona un proceso para producir refrigeración. El proceso comprende condensar una composición similar a un azeótropo y, después, evaporar dicha composición similar a un azeótropo cerca del cuerpo que se va a enfriar, en donde la composición similar a un azeótropo  
25 consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz.

Otra modalidad de esta invención proporciona un proceso que usa una composición similar a un azeótropo como un solvente, en donde dicha composición similar a un azeótropo consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz.

5 Otra modalidad de esta invención proporciona un proceso para producir un producto de aerosol. El proceso comprende usar una composición similar a un azeótropo como un propelente, en donde dicha composición similar a un azeótropo consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz.

10 Otra modalidad de esta invención proporciona un proceso que usa una composición similar a un azeótropo como un medio de transferencia de calor, en donde dicha composición similar a un azeótropo consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz.

15 Otra modalidad de esta invención proporciona un proceso para extinguir o eliminar el fuego. El proceso comprende usar una composición similar a un azeótropo como un extinguidor o supresor de fuego, en donde dicha composición similar a un azeótropo consiste esencialmente en Z-HFO-  
20 1336mzz y E-HFO-1336mzz.

Otra modalidad de esta invención proporciona un proceso que usa una composición similar a un azeótropo como dieléctricos, en donde dicha composición similar a un azeótropo consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz.

Composiciones formadoras de espuma que contienen las  
composiciones similares a azeótropos de Z-HFO-1336mzz y E-  
HFO-1336mzz

Esta aplicación incluye, además, composiciones formadoras  
5 de espuma que comprenden: (a) una composición similar a un  
azeótropo de Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz como se describe en  
esta descripción; y (b) un compuesto que contiene hidrógeno  
activo que tiene dos o más hidrógenos activos.

Las composiciones similares a azeótropos de Z-HFO-1336mzz  
10 y E-HFO-1336mzz pueden usarse como agentes de soplado para  
elaborar espumas poliméricas de poliuretano o poliisocianurato.  
Típicamente, el Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz se combinan antes  
de mezclar con los otros componentes en las composiciones  
formadoras de espuma. Alternativamente, uno puede mezclarse con  
15 algunos o todos los otros componentes antes de añadir el otro  
en la mezcla. Por ejemplo, el Z-HFO-1336mzz puede mezclarse  
primero con los otros componentes en las composiciones  
formadoras de espuma antes de añadir el E-HFO-1336mzz.

Los componentes que contienen hidrógeno activo de esta  
20 descripción pueden comprender compuestos que tienen dos o más  
grupos que contienen un átomo de hidrógeno activo reactivo  
con un grupo isocianato, tal como el descrito en la patente  
de los EE. UU. núm. 4.394.491. Los ejemplos de tales  
compuestos tienen por lo menos dos grupos hidroxilo por  
25 molécula y, más específicamente, comprenden polioles tales

como polioles de poliéter o de poliéster. Los ejemplos de dichos polioles son aquellos que tienen un peso equivalente de aproximadamente 50 a aproximadamente 700, normalmente, de aproximadamente 70 a aproximadamente 300, más típicamente, de  
5 aproximadamente 90 a aproximadamente 270, y portan por lo menos 2 grupos hidroxilo, usualmente, 3 a 8 de tales grupos.

Los ejemplos de polioles adecuados comprenden polioles de poliéster tales como polioles de poliéster aromáticos, por ejemplo, los elaborados por transesterificación de tereftalato  
10 de polietileno (PET) descartado con un glicol tal como el dietilenglicol, o fabricado al hacer reaccionar el anhídrido ftálico con un glicol. Los polioles de poliéster resultantes también se pueden hacer reaccionar con óxido de etileno y/o propileno para formar un poliol de poliéster extendido que  
15 contenga grupos internos adicionales de alquileneoxi.

Los ejemplos de polioles adecuados también comprenden polioles de poliéter tales como óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, óxidos de polietileno-propileno mezclados con grupos hidroxilo terminales, entre otros. Otros polioles  
20 adecuados se pueden preparar al hacer reaccionar el óxido de etileno y/o propileno con un iniciador que tenga 2 a 16, generalmente, 3 a 8 grupos hidroxilo, por ejemplo, en glicerol, pentaeritritol y carbohidratos tales como sorbitol, glucosa, sacarosa y compuestos polihidroxi similares. Los

polioles de poliéter adecuados también pueden incluir polioles alifáticos o aromáticos a base de aminas.

Esta aplicación incluye, además, procesos para producir una espuma polimérica de celda cerrada de poliuretano o  
5 poliisocianurato que comprende: hacer reaccionar una cantidad efectiva de la composición formadora de espuma de esta descripción con un poliisocianato adecuado.

Típicamente, antes de reaccionar con un poliisocianato adecuado, el compuesto que contiene hidrógeno activo  
10 anteriormente descrito y, opcionalmente, otros aditivos se mezclan con el agente de soplado para formar una composición formadora de espuma. Dicha composición formadora de espuma se conoce, típicamente, en la técnica como una premezcla reactiva de isocianato, o composición del lado B. La composición  
15 formadora de espuma de la presente invención se puede preparar de cualquier manera conveniente para una persona con experiencia en esta técnica, incluso simplemente pesar las cantidades deseadas de cada componente y después combinarlas en un contenedor apropiado a temperaturas y presiones apropiadas.

20 Al preparar espumas a base de poliisocianato, el poliisocianato reactante normalmente se selecciona en cierta proporción relativa a la del compuesto que contiene hidrógeno activo de tal manera que la relación entre los equivalentes de los grupos isocianato y los equivalentes de los grupos de  
25 hidrógeno activo, es decir, el índice de la espuma, es de

aproximadamente 0,9 a aproximadamente 10 y en la mayoría de casos, de aproximadamente 1 a aproximadamente 4.

Aunque cualquier poliisocianato adecuado puede emplearse en el proceso instantáneo, los ejemplos de poliisocianatos  
5 adecuados útiles para elaborar espuma a base de poliisocianato comprenden por lo menos uno de los poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, entre otros. Los miembros representativos de estos compuestos comprenden diisocianatos tales como diisocianato de meta- o para-fenileno, 2,4-  
10 diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno (e isómeros), 1,5-diisocianato de naftileno, -fenildiiisocianato de 1-metilfenilo, 4,4-diisocianato de  
15 difenilmetano, 2,4-diisocianato de difenilmetano, 4,4-diisocianato de bifenileno y 4,4-bifenilendiisocianato de 3,3-dimetioxi y 4,4-diisocianato de 3,3-dimetildifenilpropano; triisocianatos tales como 2,4,6-triisocianato de tolueno y poliisocianatos tales como -2,2,5,5-tetraisocianato de 4,4 -  
20 dimetildifenilmetano y los diversos polimetilenpolifenilopoliisocianatos, mezclas de éstos, entre otros.

Un poliisocianato crudo también se puede usar en la práctica de la presente invención, tal como el diisocianato de tolueno crudo obtenido por fosgenación de una mezcla que  
25 comprende diaminas de tolueno, o el diisocianato de

difenilmetano crudo obtenido por fosgenación de diamino difenilmetano crudo. Los ejemplos específicos de tales compuestos comprenden polifenilpoliisocianatos con puentes de metileno, debido a su capacidad de reticular el poliuretano.

5        Con frecuencia, es deseable emplear cantidades menores de aditivos al preparar espumas a base de poliisocianato. Estos aditivos incluyen uno o más miembros del grupo consistente de catalizadores, surfactantes, retardantes a las llamas, conservantes, colorantes, antioxidantes, agentes  
10 de refuerzo, rellenos, agentes antiestáticos, entre otros bien conocidos en la técnica.

Dependiendo de la composición, un surfactante se puede emplear para estabilizar la mezcla de reacción espumante mientras se cura. Tales surfactantes comprenden, normalmente,  
15 un compuesto de organosilicona líquida o sólida. Los surfactantes se emplean en cantidades suficientes para estabilizar la mezcla de reacción espumante contra el colapso y para prevenir la formación de celdas grandes y desiguales. En una modalidad de la presente invención, se  
20 usa de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % en peso de surfactante en base al peso total de todos los ingredientes espumantes (es decir, agentes sopladores + compuestos que contienen hidrógeno activo + poliisocianatos + aditivos). En otra modalidad de la presente invención, se  
25 usa de aproximadamente 1,5 % a aproximadamente 3 % en peso

de surfactante en base al peso total de todos los ingredientes espumantes.

Además, se pueden emplear con el poliisocianato uno o más catalizadores para la reacción de los compuestos que  
5 contienen hidrógeno activo, por ejemplo, polioles. Aunque se puede emplear cualquier catalizador de uretano, el catalizador específico comprende compuestos de amina terciaria y compuestos organometálicos. Se describen dichos catalizadores ilustrativos, por ejemplo, en la patente de  
10 los EE. UU. núm. 5.164.419, cuya descripción se incorpora en la presente descripción como referencia. En la presente también puede emplearse, opcionalmente, por ejemplo, un catalizador para la trimerización de poliisocianatos, tal como un alcóxido de metales alcalinos, carboxilato de  
15 metales alcalinos, o un compuesto de amina cuaternaria. Dichos catalizadores se usan en una cantidad que incrementa mesuradamente la velocidad de reacción del poliisocianato. Las cantidades normales de catalizadores son de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % en peso en base  
20 al peso total de todos los ingredientes espumantes.

En el proceso para elaborar una espuma con base en isocianato, el compuesto que contiene hidrógeno activo (p. ej., poliol), poliisocianato y otros componentes se ponen en contacto, se mezclan, completamente, y se permite que se  
25 expandan y se curen hasta formar un polímero celular. El

aparato de mezclado no es importante, y se usan varios tipos convencionales de cabezas de mezclado y de aparatos atomizadores. Aparatos convencionales se refiere a aparatos, equipo, y procedimientos empleados convencionalmente en la  
5 preparación de espumas a base de isocianato en los que se emplean agentes sopladores convencionales de espuma a base de isocianato tales como fluorotriclorometano ( $\text{CCl}_3\text{F}$ , CFC-11). Estos aparatos convencionales se describen en: H. Boden et al. en el capítulo del Manual del poliuretano, editado por G.  
10 Oertel, Hanser Publishers, Nueva York, 1985; un documento de H. Grunbauer et al. titulado "Fine Celled CFC-Free Rigid Foam - New Machinery with Low Boiling Blowing Agents" publicado en Poliuretanos 92 de los Procedimientos de la 34.<sup>a</sup> Conferencia Anual Técnica/ de Mercadeo, 21-24 de octubre de 1992, New  
15 Orleans, Louisiana; y un documento de M. Taverna et al. titulado "Soluble or Insoluble Alternative Blowing Agents? Processing Technologies for Both Alternatives, Presented by the Equipment Manufacturer", publicado en el Congreso Mundial de Poliuretanos de 1991 de los Procedimientos de la SPI/ISOPA  
20 24-26 de septiembre de 1991, Acropolis, Nice, Francia.

En una modalidad de la presente invención se prepara una premezcla de ciertos materiales crudos antes de hacer reaccionar el poliisocianato y los componentes que contienen hidrógeno activo. Por ejemplo, con frecuencia es útil

mezclar el poliol o polioles, el agente soplador, el(los) surfactante(s), el(los) catalizador(es) y otros ingredientes espumantes, excepto por los poliisocianatos, y después juntar esta mezcla con el poliisocianato. Alternativamente, 5 todos los ingredientes espumantes se pueden introducir individualmente a la zona de mezcla donde el poliisocianato y el(los) poliol(es) se contactan. Es posible hacer pre-reaccionar todo o una porción del poliol o polioles con el poliisocianato para formar un prepolímero.

10 La composición y los procesos de la invención son aplicables en la producción de toda clase de espumas de poliuretano expandidas, que incluyen, por ejemplo, piel integral, espumas RIM y flexibles y, en particular, espumas rígidas de polímeros de celdas cerradas útiles en 15 aislamientos atomizados, como espumas de aplicación directa, o como placas rígidas y laminados de aislamiento.

Esta aplicación incluye, además, espumas poliméricas de celda cerrada de poliuretano o poliisocianurato preparadas de la reacción de una cantidad efectiva de la composición 20 formadora de espuma de esta descripción con un poliisocianato adecuado.

**EJEMPLOS**

Los conceptos descritos en la presente se describirán con más detalle en los siguientes ejemplos que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

5        VORANOL® 490 es un poliol de poliéter iniciado con sacarosa/glicerina de Dow Chemical Co.

VORANOL® 391 es un poliol de poliéter aromático iniciado con tolueno diamina (o-TDA) de Dow Chemical Co.

STEPANPOL® PS2502A es un poliol de poliéster de Stepan Co.

10       La silicona NIAx L-6900 es un surfactante que comprende de 60 a 90 % de copolímero de polialquilenóxido de siloxano y de 10 a 30 % de óxido de polialquileno disponible de Momentive Performance Materials.

15       POLYCAT® 8 es N,N-dimetil-ciclohexilamina de Air Products Inc.

POLYCAT® 5 es pentametildietilentriamina de Products Inc.

CURITHANE® 52 es 2-metilo(n-metilo amino b-acetato sódico nonil fenol) de Air Products Inc.

20       PAPI 27 es polimetileno polifenil isocianato de Dow Chemical Co.

**Ejemplo 1**

En el Ejemplo 1, se elaboró una espuma de poliuretano mediante el uso de una composición de agente de soplado similar  
25 a un azeótropo de 3 % en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-

buteno y 97 % en peso de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butenos. La composición formadora de espuma se muestra en la Tabla 2. El factor k y otras propiedades de la espuma resultante se muestran en la Tabla 3. La espuma exhibió una buena estabilidad dimensional y estructura de celda, y tuvo una densidad de 27,2 kg/m<sup>3</sup> (1,7 pcf (libras-por-pie-cúbico)).

Por “tiempo de crema”, se entiende el periodo de tiempo que comienza desde la mezcla del compuesto que contiene hidrógeno activo con el poliisocianato, y que termina cuando el espumado empieza a ocurrir y el color de la mezcla empieza a cambiar.

Por “tiempo de inicio”, se entiende el periodo de tiempo que comienza desde la mezcla del compuesto que contiene hidrógeno activo con poliisocianato, y que termina cuando acaba el inicio de la espuma.

Por “tiempo sin adherencia”, se entiende el periodo de tiempo que comienza desde la mezcla del compuesto que contiene hidrógeno activo con el poliisocianato, y que termina cuando la superficie de la espuma ya no es viscosa.

Por “factor k inicial”, se entiende la conductividad térmica de la espuma polimérica medida a una temperatura media de 24 °C (75 °F) aproximadamente un día después que la espuma se forma y se vuelve libre de adherencia.

Los agentes de soplado Z-HFO-1336mzz y E-HFO-1336mzz se premezclaron para formar una mezcla similar a azeótropo que contiene 3 % en peso de E-HFO-1336mzz y 97 % en peso de Z-HFO-1336mzz.

5 Los polioles, surfactantes, catalizadores, agua y la mezcla de agente de soplado anteriormente elaborada (3 % en peso de E-HFO-1336mzz y 97 % en peso de Z-HFO-1336mzz) se premezclaron a mano y se mezclaron, después, con poliisocianato. La cantidad de cada componente se ilustra en  
10 la Tabla 2 como partes en peso (pbw, por sus siglas en inglés) con base en el peso total de los polioles. La mezcla resultante se vertió en una caja de papel de 20,3 cm x 20,3 cm x 6,4 cm (8"x8"x2,5") para formar la espuma de poliuretano.

15 Tabla 2. Formulación de poliuretano

| Componente              | Cantidad (pp) |
|-------------------------|---------------|
| VORANOL® 490            | 40            |
| VORANOL® 391            | 35            |
| STEPANPOL® PS2502A      | 25            |
| Silicona L-6900 de NIAX | 6,0           |
| POLYCAT® 8              | 3,0           |
| POLYCAT® 5              | 0,38          |
| CURITHANE® 52           | 0,50          |
| Agua                    | 1,7           |

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Composición de agente de soplado  | 42,1  |
| Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno | 40,79 |
| E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno | 1,26  |
| PAPI 27                           | 148   |
| Índice de espuma                  | 1,2   |

Tabla 3. Propiedades de la espuma de poliuretano

|                                                  |                                                                          |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo de crema (segundos)                       | 9                                                                        |
| Tiempo de inicio (segundo)                       | 65                                                                       |
| Tiempo libre de adherencia (segundo)             | 75                                                                       |
| Densidad de espuma (Gramo por centímetro cúbico) | 27,2 kg/m <sup>3</sup> (1,7 pcf)                                         |
| Factor inicial-k (Btu•in/ft <sup>2</sup> •h•°F)  | 7845,8 J*cm/m <sup>2</sup> *h*°C<br>(0,136 Btu•in/ft <sup>2</sup> •h•°F) |

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro a partir de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones.

1. Una composición similar a un azeótropo; la  
5 composición consiste esencialmente en:

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

(b) E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno; en donde  
el E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno está  
presente en una cantidad efectiva para formar  
10 una combinación similar a azeótropo con el Z-  
1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

2. Un proceso para preparar una espuma  
termoplástica o termoestable; el proceso comprende usar la  
composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1  
15 como un agente soplador.

3. Un proceso para producir refrigeración; el  
proceso comprende condensar la composición similar a un  
azeótropo de la reivindicación 1 y, después, evaporar la  
composición similar a un azeótropo cerca del cuerpo que se  
20 va a enfriar.

4. Un proceso que comprende usar la composición  
similar a un azeótropo de la reivindicación 1 como un solvente.

5. Un proceso para producir un producto de aerosol;  
el proceso comprende usar la composición similar a un  
25 azeótropo de la reivindicación 1 como un propelente.

6. Un proceso que comprende usar la composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1 como un medio de transferencia de calor.

7. Un proceso para suprimir o extinguir fuego; el  
5 proceso comprende usar la composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1 como un agente supresor o extintor de fuego.

8. Un proceso que comprende usar la composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1 como  
10 dieléctricos.

9. Una composición formadora de espuma que comprende:

(a) la composición similar a un azeótropo de la reivindicación 1; y

(b) un compuesto que contiene hidrógeno activo  
15 que tiene dos o más hidrógenos activos.

10. Un proceso para producir una espuma polimérica de celda cerrada de poliuretano o poliisocianurato que comprende: hacer reaccionar una cantidad efectiva de la composición formadora de espuma de la reivindicación 9 con  
20 un poliisocianato adecuado.

11. Una espuma de polímero de poliuretano o poliisocianurato de celda cerrada preparada a partir de la reacción de una cantidad efectiva de una composición formadora de espuma de la reivindicación 9 con un poliisocianato adecuado.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Se describen las composiciones similares a azeótropos. Las composiciones similares a azeótropos son mezclas de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butenos y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butenos. Se describe, además, un proceso para preparar una espuma termoplástica o termoestable mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos como agentes de soplado. Se describe, además, un proceso para producir refrigeración mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como solventes. Se describe, además, un proceso para producir un producto de aerosol mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como medios de transferencia de calor. Se describe, además, un proceso para extinguir o suprimir fuego mediante el uso de dichas composiciones similares a azeótropos. Se describe, además, un proceso para usar dichas composiciones similares a azeótropos como dieléctricos. Se describe, además, una composición formadora de espuma que contiene la composición similar a azeótropos y un compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene dos o más hidrógenos activos.

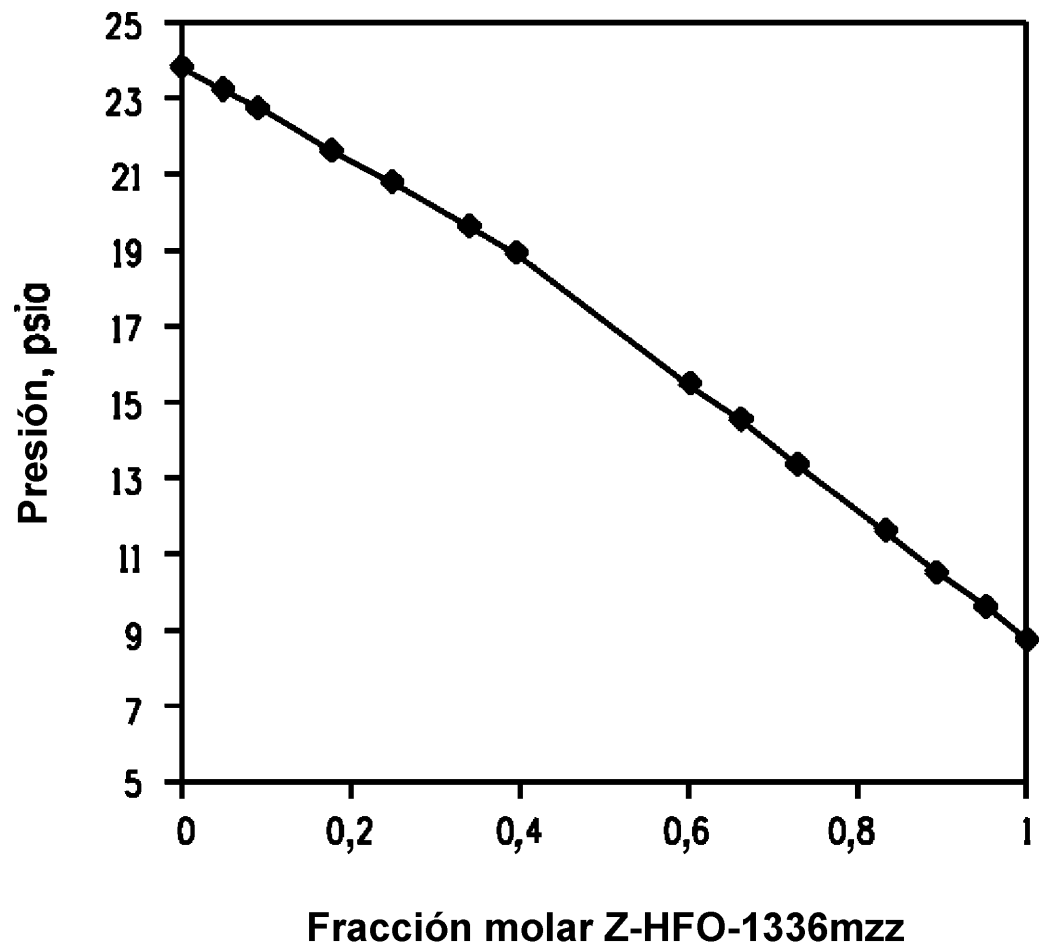


FIG. 1

FL1614COPCT

ASSIGNMENTMark L. ROBIN  
Joseph Anthony CREAZZO  
Gary LOH

by means of this document assign(s) to

**E. I. du Pont de Nemours and Company**

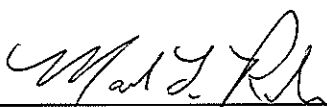
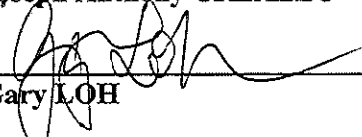
A company organized under the laws of

**United States of America**

Domiciled in

**1007 Market Street Wilmington, Delaware 19899,  
United States of America**all my (our) rights, title and interest in and to my (our)  
invention entitled and as fully set forth and described in:**AZEOTROPE-LIKE COMPOSITIONS OF Z-  
1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENE AND E-  
1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENE AND USES  
THEREOF**So far as the Republic of Colombia is concerned and any  
other country in which the application is filed.

Done and subscribed in

On the 8<sup>th</sup> day of August of 2014  
Mark L. ROBIN  
Joseph Anthony CREAZZO  
Gary LOHCESIONMARK L. ROBIN  
JOSEPH ANTHONY CREAZZO  
GARY LOH

por medio de la presente cedo (cedemos) a

**E. I. du Pont de Nemours and Company**

Una compañía organizada bajo las leyes de

**Estados Unidos de América**

domiciliada en

**1007 Market Street Wilmington, Delaware 19899,  
Estados Unidos de América**todos mis (nuestros) derechos, título e interés sobre mi  
(nuestra) invención titulada y tal como describe en:COMPOSICIONES SIMILARES A AZEOTROPOS  
DE 1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-  
BUTENO Y E-1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-  
-BUTENO Y USOS DE ESTOS.en lo que concierne a la República de Colombia y cualquier  
otro país del mundo en donde se presente la solicitud.

Dado y firmado en

A los 8 días del mes de Agosto de 2014.

Firma de los inventores

POD-04104

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Interpreté Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

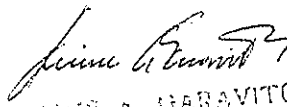
Traducción al español de legalizaciones en poder conferido por E.I. du Pont de Nemours and Company

APOSTILLA

1. País: Estados Unidos de América  
Este documento público
2. Ha sido firmado por Patricia Panariello
3. Quien actúa en calidad de Notario Público del Estado de Delaware
4. Lleva el sello de Patricia Panariello, Notario Público, Delaware

Certificado

5. En Dover, Delaware
6. El séptimo día de marzo 2008 A.D.
7. Por el Secretario de Estado, Departamento de Estado de Delaware
8. N° 0345347
9. Sello (Aparece adherido sello dorado)
10. Firma (firmado) Harriet Smith Windsor, Secretario de Estado

  
JAIME A. GARAVITO B.  
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL  
RES. 034 DE ENERO 11 DE 1983  
MINISTERIO DE JUSTICIA

[No se traduce texto del poder por estar en inglés y en español]

Se traduce lo siguiente después del texto del poder:

Dado y suscrito en Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América

El 26 de febrero de 2008

Firma de la persona que expide el poder  
[Firmado] Miriam A. Mecoxnahey

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

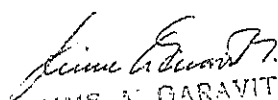
TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

El 26 de febrero de 2008 el suscrito Notario

**DA FE**

1. Que Miriam D. Meconnahey, mayor y domiciliada en 1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805, suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco personalmente al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de Subsecretario - Junta de Patentes de la persona jurídica E.I. du Pont de Nemours and Company
4. Que la persona jurídica E.I. du Pont de Nemours and Company tiene sede en 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 Estados Unidos de América, está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

Directrices de la Junta de Patentes de DuPont y Poder fechado junio 12, 2006.

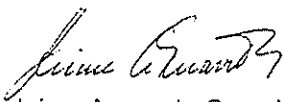
  
JAIME A. GARAVITO B 2  
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL  
Nº 034 de enero 11 de 1983  
MINISTERIO DE JUSTICIA

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

[Firmado] Patricia Panariello, Notario Público

[Aparece adherido sello dorado]

La anterior es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

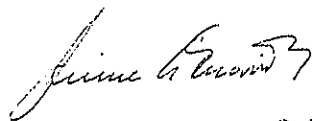


Jaime Armando Garavito Burgos

c.c. N° 19.130.702 de Bogotá

Traductor e Intérprete Oficial según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia

BOGDM5 # 107285



JAIME A. GARAVITO B

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL  
DE LENGUAJE INGLÉS AL ESPAÑOL  
MINISTERIO DE JUSTICIA

# Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document:

2. has been signed by Patricia Panariello

3. acting in the capacity of Notary Public of the State of Delaware

4. bears the seal/stamp of Patricia Panariello, Notary Public, Delaware

**Certified**

5. at Dover, Delaware

6. the seventh day of March, A.D. 2008

7. by Secretary of State, Delaware Department of State

8. No. 0345347

9. Seal/Stamp:

10. Signature:

*Harriet Smith Windsor*

Secretary of State

**POWER OF ATTORNEY**

The undersigned.

E.I. Du Pont de Nemours and Company  
domiciled in

1007 Market Street  
Wilmington, Delaware 19898 US

declares that it hereby grants to

ALVARO CORREA-ORDÓÑEZ and/or  
OLGA GEORGETTE OTERO and/or  
RICARDO METKE and/or  
JUAN PABLO CONCHA

with domicile at Av. 82 No. 10 - 62, 6th floor, of Bogotá D. C., Colombia, a full and sufficient power of attorney to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models, industrial designs, integrated circuits, layout-designs and vegetal varieties; the registration of trademarks, denominations of origin, commercial names, trade emblems, slogans and domain names; its renewal, assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Processes of protection to the consumer, unfair competition, oppositions, cancellations, nullity, precautionary injunctions, infringement, granting of licenses, writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, an administrative processes relating to those rights. And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

I hereby ratify all actions previously taken on behalf of this company by the aforementioned attorneys with respect to the mentioned matters.

Done and subscribed in *Wilmington, DE USA*

On the *26* day of *February* of 2008

Signature of the person issuing the Power

*William D. Macorahay*

**PODER DE ABOGADO**

La abajo firmada,

E.I. Du Pont de Nemours and Company  
domiciliada en

1007 Market Street  
Wilmington, Delaware 19898 US

declara por el presente que otorga a

ALVARO CORREA-ORDÓÑEZ y/o  
OLGA GEORGETTE OTERO y/o  
RICARDO METKE y/o  
JUAN PABLO CONCHA

con domicilio en la Av. 82 No. 10 - 62 Piso 6 en Bogotá D. C., Colombia, poder especial amplio y suficiente, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera autoridades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, esquemas de trazado de circuitos integrados y variedades vegetales; el registro de marcas, denominaciones de origen, nombres comerciales, enseññas, lemas comerciales y nombres de dominio; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Los procesos para la protección del consumidor, competencia desleal, oposiciones, cancelaciones, nulidades, medidas cautelares, infracciones, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general procesos civiles, penales, administrativos relacionados con estos derechos. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del caso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Igualmente, ratifico todo lo actuado hasta el momento en los mismos asuntos, por cualquiera de los mencionados apoderados en representación de ésta sociedad.

Dado y firmado en

A los \_\_\_\_\_ días del mes de \_\_\_\_\_ de 2008

Firma de la persona que firma el Poder

NOTARIAL CERTIFICATION

On this 26<sup>th</sup> day of February  
2008, the undersigned Notary

**CERTIFIES**

1. That Miriam D. Meconnahey  
of legal age and domiciled in  
1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805  
set his hand on the foregoing document.
2. That the grantor is to me personally known and that he/she has legal capacity to execute the instrument.
3. That the grantor has executed the foregoing document as  
Assistant Secretary – Patent Board  
of the judicial person E. I. duPont de Nemours and Company
4. That the judicial person E. I. duPont de Nemours and Company  
having its home office in  
1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 USA  
is duly organized, has present legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.
5. That the grantor has in fact the referred to authority and that his/her representation is legal.
6. That I have based certifications 3, 4 and 5 above on the following authentic documents for such purpose exhibited to me and which I mention specifically, giving their dates and their origin or source:  
DuPont Patent Board Guidelines and Power of Attorney dated June 12, 2006.

CERTIFICACION NOTARIAL

A los \_\_\_\_\_ días del mes de \_\_\_\_\_  
de 2008, el suscrito Notario

**DA FE**

1. Que  
mayor y domiciliado en \_\_\_\_\_  
suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de \_\_\_\_\_  
de la persona jurídica E. I. duPont de Nemours and Company
4. Que la persona jurídica E. I. duPont de Nemours and Company  
con sede en \_\_\_\_\_  
está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

*Patricia Panariello*

Patricia Panariello, Notary Public

El Notario Público

