



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 706**

51 Int. Cl.:
C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05855525 .1**

96 Fecha de presentación : **21.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1846534**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**

54 Título: **Composiciones de yodocarbono estabilizadas.**

30 Prioridad: **21.12.2004 US 638003 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2011

73 Titular/es: **HONEYWELL INTERNATIONAL Inc.**
101 Columbia Road
Morristown, New Jersey 07960, US

72 Inventor/es: **Singh, Rajiv R.;**
Nair, Haridasan K.;
Thomas, Raymond H.;
Ford, Lawrence A. y
Wilson, David P.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 706 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de yodocarbono estabilizadas.

5 ANTECEDENTES

Los hidrocarburos halogenados han encontrado uso generalizado en una diversidad de aplicaciones industriales, que incluyen aplicaciones como refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes de soplado, medios de transmisión de calor y dieléctricos gaseosos. Muchas de estas aplicaciones han utilizado hasta ahora composiciones que comprenden cantidades principales de clorofluorocarbonos ("CFCs") e hidroclofluorocarbonos ("HCFCs"). Sin embargo, problemas ambientales sospechados han llegado a asociarse con el uso de algunos de estos hidrocarburos halogenados. Por ejemplo, tanto los CFCs como los HCFCs tienden a exhibir potenciales de calentamiento global relativamente altos. Por lo tanto, se ha hecho deseable en muchas aplicaciones utilizar composiciones que sean aceptables por lo demás para el uso propuesto pero que tengan al mismo tiempo menores potenciales de calentamiento global que los CFCs y otros compuestos halogenados desventajosos.

Los Solicitantes han observado que ciertas composiciones que comprenden compuestos yodados, y en particular, composiciones que comprenden trifluoroyodometano, pueden utilizarse ventajosamente para reemplazar diversos compuestos clorados, muchos de los cuales tienen potenciales elevados de calentamiento global, en aplicaciones de refrigeración (y otras) para reducir el posible deterioro ambiental causado con ello. Los Solicitantes han observado adicionalmente, sin embargo, que los compuestos yodados, tales como trifluoroyodometano, tienden a ser relativamente inestables, y a menudo significativamente menos estables que los CFCs, HCFCs e hidrofluorocarbonos (HFCs), especialmente en ciertas condiciones de refrigeración convencionales.

Para ser útiles como refrigerantes y sustitutivos de otros fluidos CFC, HCFC y HFC, las composiciones adecuadas que comprenden compuestos yodados tienen que estabilizarse. Los Solicitantes han reconocido que una posible vía para producir composiciones yodadas estables adecuadas es la utilización de compuestos estabilizadores en ellas.

Se conocen una diversidad de estabilizadores para uso con composiciones HCFC y CFC. Los HFCs, debido a su excepcional estabilidad, pueden utilizar o no estabilizadores incorporados en sus composiciones como se conoce en la técnica. Por ejemplo, la patente U.S. No. 5.380.449 describe composiciones que comprenden diclorotrifluoroetano y cantidades estabilizadoras de al menos un fenol y al menos un alquil-epóxido aromático o fluorado. Sin embargo, debido a que los compuestos yodados tienden a ser significativamente menos estables que los CFCs y los HCFCs, no puede predecirse de la doctrina de los estabilizadores para CFCs y HCFCs (v.g., la descripción '449) si los mismos compuestos o compuestos similares son capaces de estabilizar los compuestos yodados en un grado suficiente para utilizarlos como sustitutivos de CFC/HCFC. Es decir, como será reconocido por los expertos en la técnica, los enlaces C-Cl y C-F tienden a ser al menos aproximadamente 1,5-2 veces más fuertes que los enlaces C-I. Por lo tanto, no es ni inherente ni necesariamente razonable esperar que un compuesto que estabiliza un HCFC o CFC sea adecuado para un yodo-compuesto que requiere aproximadamente una cantidad dos veces mayor de estabilidad añadida para ser útil en aplicaciones de refrigeración.

Los Solicitantes han reconocido así la necesidad de producir composiciones que comprendan compuestos yodados, tales como trifluoroyodometano, que sean suficientemente estables para una diversidad de usos con inclusión del uso como sustitutivos para refrigerantes CFC, HCFC y HFC.

Se ha propuesto utilizar ciertos compuestos de yodocarbono en aplicaciones de refrigeración como sustitutivos para algunos de los CFCs y HCFCs que han sido utilizados hasta ahora. Por ejemplo, Japanese Kokai 09-059612 (Solicitud No. 07/220964) describe composiciones refrigerantes que comprenden trifluoroyodometano y uno o más compuestos fenólicos. Este documento de patente indica que las composiciones fenólicas actúan para estabilizar el trifluoroyodometano contra la degradación.

Si bien las composiciones que contienen compuestos fenólicos como estabilizadores para trifluoroyodometano pueden gozar de cierto grado de éxito, en ciertas aplicaciones puede ser deseable no utilizar compuestos fenólicos o utilizar dichos compuestos en menor concentración. Por ejemplo, los fenoles son en general ácidos debido a la susceptibilidad de disociación del grupo hidroxilo y son relativamente reactivos. Estas características pueden ser indeseables en ciertas aplicaciones y/o en ciertas situaciones.

JP 09 059612 A describe un fluido que contiene 50-80% en peso de trifluoroyodometano, 20-55% en peso de difluorometano, y/o hasta 65% en peso de 1,1-difluoroetano y un inhibidor de la polimerización radical para uso en sistemas de ciclos de refrigeración.

JP 04 323294 A describe un fluido de transmisión de calor que contiene trifluoroyodometano.

GB-A-1.587.907 describe un sistema líquido refrigerante que contiene un refrigerante de fluoro-carbono y un aceite lubricante.

US 6.086.782 describe una composición fluida de transmisión de calor para aplicaciones de baja temperatura. La composición fluida comprende un componente terpénico y un componente de alquilbenceno.

SUMARIO DE LA INVENCION

5 La presente invención proporciona una diversidad de composiciones que comprenden compuestos de yodocarbono, tales como trifluoroyodometano (CF3I), que son sorprendentemente estables y pueden utilizarse ventajosamente en una diversidad de aplicaciones, que incluyen aplicaciones como refrigerantes en diversos sistemas de refrigeración. En particular, los Solicitantes han descubierto inesperadamente que los compuestos de yodocarbono en general, y los yodocarbonos C1-C5, y de modo aún más preferible los yodocarbonos C1-C2 en particular (tales como el yodocarbono C1 preferido trifluoroyodometano) pueden combinarse con una diversidad de uno o más compuestos estabilizadores para producir una composición estabilizada que contiene yodocarbono, preferiblemente una composición que contiene trifluoroyodometano adecuada para uso comercial, industrial o personal, y particularmente como fluidos de transmisión de calor para uso en sistemas de refrigeración, sistemas de acondicionamiento de aire (con inclusión de sistemas de acondicionamiento de aire para automóviles) y análogos. Adicionalmente, las presentes composiciones no sólo son suficientemente estables para una diversidad de usos, sino que tienden también a exhibir una combinación única de propiedades de ininflamabilidad y propiedades combinadas de baja destrucción del ozono y bajo calentamiento global, lo que las hace candidatos particularmente útiles como sustitutivos de los refrigerantes CFC, HCFC, y HFC.

20 La presente invención está dirigida por tanto, en una realización, a composiciones que comprenden al menos un compuesto de yodocarbono, preferiblemente un yodocarbono C1-C5 y aun más preferiblemente un yodocarbono C1, y al menos un compuesto estabilizador. Se contempla que en ciertos casos la composición puede incluir uno cualquiera o más de una clase de estabilizadores basados en funcionalidad de eliminación de radicales libres, pero en muchas realizaciones preferidas el estabilizado comprende, y preferiblemente en al menos una proporción principal, uno o más compuestos basados en dienos, y de modo aún más preferible uno o más compuestos basados en isopreno. Como se utiliza el término en esta memoria, "compuesto basado en dieno" hace referencia un dieno C3-C5, a compuestos que pueden formarse por una o más reacciones que implican un dieno C3-C5. Como se utiliza el término en esta memoria, "compuesto basado en isopreno" se refiere a isopreno, compuestos que tienen un resto isopreno, y compuestos capaces de formarse por una o más reacciones que implican isopreno. Por ejemplo, como se utiliza en esta memoria, determinados compuestos diénicos incluyen mirceno y farnesol, cada uno de los cuales tiene tres enlaces dobles carbono-carbono. Así, el término "basado en dieno" no se limita a compuestos que tengan solamente dos enlaces dobles, sino que incluye compuestos que tienen menos o más de dos enlaces dobles carbono-carbono. En el caso de los compuestos basados en dieno que se forman por una combinación de dienos C3-C5, las moléculas que se combinan pueden ser iguales o diferentes. Como se utiliza en esta memoria, el término "yodocarbono" hace referencia a cualquier compuesto que contenga al menos un enlace carbono-yodo, y tiene por objeto abarcar yodofluorocarbonos (compuestos que tienen al menos un enlace carbono-yodo y al menos un enlace carbono-flúor, pero ningún otro enlace excepto enlaces carbono-carbono) y los hidroyodofluorocarbonos (compuestos que tienen al menos un enlace carbono-yodo, al menos un enlace carbono-flúor, al menos un enlace carbono-hidrógeno, pero ningún otro enlace excepto enlaces carbono-carbono).

45 Los Solicitantes han llegado a apreciar que, en ciertas condiciones de uso, los compuestos de yodocarbono tienden a ser en general menos estables que los compuestos que tienen enlaces C-Cl y C-F en lugar del enlace C-I. Los Solicitantes han reconocido así la conveniencia de proporcionar composiciones que comprendan compuestos yodocarbono, tales como trifluoroyodometano, que sean suficientemente estables para una diversidad de usos, con inclusión de usos como sustitutivos para los refrigerantes CFC y HCFC. Tales composiciones proporcionan el potencial de reducir el deterioro ambiental que podría causarse si se utilizaran composiciones basadas en CFC y HCFC en lugar de las composiciones de la presente invención. Los Solicitantes han reconocido adicionalmente, sin embargo, que los compuestos yodados tienden en general a ser relativamente inestables, y a menudo significativamente menos estables que los CFCs y HCFCs en ciertas condiciones de uso, por ejemplo en las condiciones que existen en los sistemas de refrigeración convencionales. Por ejemplo, durante la realización de los tests estándar recomendados por ASHRAE y SAE sobre diversos refrigerantes, los presentes inventores descubrieron que los compuestos que comprendían yodofluorocarbono producían el color pardo/negro del yodo, que se cree se ha formado por la degradación del yodofluorocarbono en las condiciones del test.

55 Los presentes inventores han descubierto inesperadamente que los compuestos de yodocarbono, preferiblemente yodocarbonos C1-C2, más preferiblemente yodocarbonos C1, y de modo aún más preferible trifluoroyodometano, pueden combinarse con al menos un compuesto estabilizador, preferiblemente un compuesto que tiene funcionalidad como agente de eliminación de radicales libres, y de modo aún más preferible al menos un compuesto basado en dieno, para producir una composición estabilizada adecuada para uso en una gran diversidad de aplicaciones. Adicionalmente, las presentes composiciones no sólo son suficientemente estables para una diversidad de usos, sino que tienden también a exhibir una combinación única de ininflamabilidad y propiedades de baja destrucción del ozono, lo que las hace particularmente útiles como fluidos de transmisión de calor, particularmente como candidatos de sustitución para los refrigerantes utilizados actualmente, por ejemplo como sustitutivos de los refrigerantes CFC y HCFC. Adicionalmente, los Solicitantes han descubierto que pueden lograrse muchas ventajas de acuerdo con la

presente invención para composiciones que comprenden, además del yodocarbono, y preferiblemente también el agente estabilizador, uno o más compuestos adicionales, que incluyen especialmente HFCs, preferiblemente HFCs C1-C4, y olefinas halogenadas, preferiblemente olefinas halogenadas C2-C5.

5 Los Solicitantes han reconocido adicionalmente que las composiciones preferidas de la presente invención son estables y adecuadas para uso en muchos sistemas, aparatos y métodos. Por ejemplo, un aspecto de la presente invención proporciona sistemas, aparatos y métodos que comprenden las composiciones de la presente invención que se incluyen como fluido de calentamiento o refrigeración (basado en transmisión de calor latente y/o transmisión de calor sensible), por ejemplo en aplicaciones de refrigeración, con inclusión de aplicaciones de acondicionamiento de aire particularmente para automóviles. Otros sistemas, aparatos y métodos están también dentro del alcance de la presente invención, como se explica con mayor detalle más adelante en esta memoria.

15 En otro aspecto adicional, la presente invención proporciona métodos, sistemas y aparatos para estabilizar una composición que comprende al menos un compuesto de yodocarbono por el uso de un agente estabilizador, que comprende preferiblemente un compuesto basado en dieno, de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

I. LAS COMPOSICIONES - GENERALIDADES

20 La presente invención proporciona una composición de transmisión de calor, como se expone en la reivindicación 1.

25 La presente invención proporciona adicionalmente una composición que contiene yodocarbono como se expone en la reivindicación 22 y un método de transmisión de calor como se expone en la reivindicación 23. La presente invención proporciona adicionalmente un método de estabilización de una composición como se expone en la reivindicación 28.

30 Las composiciones preferidas comprenden al menos un yodocarbono, preferiblemente un yodofluorocarbono C1 (tal como trifluoroyodometano (CF₃I)), y preferiblemente también al menos un agente estabilizador, preferiblemente un compuesto basado en dieno, en el cual dicho compuesto basado en dieno es un dieno C3-C5 o un compuesto que puede formarse por una reacción que implica un dieno C3-C5.

35 En realizaciones preferidas, las presentes composiciones tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que aproximadamente 1000, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 500, y de modo aún más preferible no mayor que aproximadamente 150, en ciertos casos no mayor que aproximadamente 100. En ciertas realizaciones, el GWP de las presentes composiciones no es mayor que aproximadamente 75. Como se utiliza en esta memoria, "GWP" se mide con relación al del dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte de tiempo de 100 años, como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a Report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project," que se incorpora en esta memoria por referencia.

40 Las composiciones tienen también preferiblemente un Potencial de Destrucción de Ozono (ODP) no mayor que aproximadamente 0,05, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 0,02 y de modo aún más preferible aproximadamente cero. Como se utiliza en esta memoria, "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A Report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project," que se incorpora en esta memoria por referencia.

A. EL YODOCARBONO

50 Teniendo presente la doctrina contenida en esta memoria, se contempla que el compuesto de yodocarbono de acuerdo con la presente invención puede comprender uno o más de una gran diversidad de tales compuestos. Por ejemplo, se contempla que ciertas realizaciones preferidas, el compuesto de yodocarbono es un yodocarbono C1-C6, y de modo aún más preferible un yodofluorocarbono C1-C3. El yodocarbono puede estar constituido por carbono, hidrógeno, flúor y yodo.

55 En ciertas composiciones preferidas de la presente invención, el yodocarbono comprende un yodocarbono C1-C3, más preferiblemente un yodocarbono C1, y aun más preferiblemente un yodofluorocarbono C1. En ciertas realizaciones muy preferidas, el al menos un compuesto de yodocarbono comprende, y preferiblemente comprende en proporción principal basada en los compuestos de yodocarbono totales, trifluoroyodometano (CF₃I). Así, en ciertas realizaciones muy preferidas, las presentes composiciones comprenden al menos un compuesto C1 que contiene solamente enlaces carbono-flúor y enlaces carbono-yodo, siendo aún más preferidos los compuestos C1 que tienen al menos dos enlaces carbono-flúor y al menos un enlace carbono-yodo.

65 El trifluoroyodometano está disponible fácilmente de una diversidad de fuentes comerciales, que incluyen Matheson TriGas, Inc. Adicionalmente, puede utilizarse trifluoroyodometano preparado por cualesquiera de una diversidad de métodos convencionales. Un ejemplo de un método convencional de preparación de trifluoroyodometano de este

tipo se describe en JACS 72, 3806 (1950), "The Degradation of Silver Trifluoroacetate to Trifluoriodomethane" por Albert L. Henne y William G. Finnegan, que se incorpora en esta memoria por referencia.

En general, los compuestos de yodocarbono pueden estar presentes en las composiciones en cantidades que varían ampliamente, dependiendo de numerosos factores, que incluyen por ejemplo las condiciones particulares propuestas de uso del compuesto. En ciertas realizaciones preferidas, el o los compuestos de yodocarbono están presentes en la presente composición en cantidades, basadas en peso, que van desde aproximadamente 10% a menos de aproximadamente 100%, de modo más preferible desde aproximadamente 20% a menos de aproximadamente 100%. En ciertas realizaciones preferidas, particularmente aquéllas en las cuales la composición contiene HFC(s), el o los compuestos de yodocarbono están presentes en la presente composición en cantidades, basadas en peso, que van desde aproximadamente 35% a aproximadamente 95%, de modo más preferible desde aproximadamente 45% a aproximadamente 95%, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 65% a aproximadamente 95%. En ciertas realizaciones preferidas, particularmente aquéllas en las cuales la composición contiene uno o más alquenos halogenados, el o los compuestos de yodocarbono están presentes en la presente composición en cantidades, basadas en peso, que van desde aproximadamente 15% a aproximadamente 50%, de modo más preferible desde aproximadamente 20% a aproximadamente 40%, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 25% a aproximadamente 35%.

Con respecto al peso relativo del o de los compuestos de yodocarbono y el agente estabilizador, en ciertas realizaciones el yodocarbono está presente en una cantidad que va desde aproximadamente 90% a aproximadamente 99,999% en peso, de modo más preferible desde aproximadamente 95% en peso hasta aproximadamente 99,99% en peso, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 96% en peso a aproximadamente 99,7% en peso, basada en el peso total de yodocarbono y agente estabilizador, preferiblemente compuestos basados en dieno en la composición.

B. EL O LOS COMPUESTOS BASADOS EN DIENO

Se contempla que uno cualquiera o más de los compuestos disponibles basados en dienos son adaptables para el uso de acuerdo con la presente invención y que los expertos en la técnica podrán, teniendo presente la doctrina contenida en esta memoria, seleccionar el número y tipo de tal(es) compuesto(s) apropiado(s) para cualquier aplicación particular sin experimentación excesiva. El tipo y naturaleza del o de los compuestos basados en dienos a utilizar puede depender, al menos en cierto grado, del o de los compuestos de yodocarbono particulares que se utilicen en la composición, las condiciones de uso esperadas de las composiciones, y factores afines.

Se contempla en general que la cantidad del estabilizador basado en dieno utilizada en las composiciones de la presente invención puede variar ampliamente, dependiendo de factores tales como el tipo de yodocarbono en la composición y las condiciones de uso esperadas de la composición, entre otros factores. En general, se prefiere utilizar el estabilizador basado en dieno en una cantidad eficaz con relación al yodocarbono que se utilice. Como se utiliza en esta memoria, el término "cantidad eficaz" se refiere a una cantidad de compuesto(s) basado(s) en dieno que, cuando se añade(n) a una composición que comprende el compuesto relevante de yodocarbono, tal como trifluoroyodometano, da como resultado una composición estabilizada en la cual el yodocarbono se degrada más lentamente y/o en menor grado con relación a la misma composición, en las mismas o similares condiciones, pero en ausencia de los compuestos basados en dieno. En el ejemplo particular del trifluoroyodometano, uno de los productos de descomposición importantes es trifluorometano, que se forma por la sustitución del yodo por hidrógeno en la molécula de CF₃I. Análogamente, el hidrógeno puede emplearse en sustitución del yodo en otros yodocarbonos, formando de este modo compuestos que pueden tener valores GWP relativamente altos, por ejemplo mayores que 150. Estos productos de descomposición tienen el efecto de aumentar el GWP de las mezclas refrigerantes que utilizan yodocarbonos. Con ello se frustra el objetivo de tener un potencial bajo de calentamiento global. Una cantidad eficaz de estabilizador reducirá preferiblemente la cantidad de descomposición del yodocarbono de tal modo que el GWP de la composición refrigerante sea inferior a 1000, y de modo aún más preferible inferior a 150. Incluso sin la consideración de los valores GWP, la descomposición de un componente de una composición refrigerante es indeseable. Así, se prefiere que el nivel del producto de descomposición arriba descrito sea menor que 2,0% en peso, más preferiblemente menor que aproximadamente 1,0% en peso, y de modo aún más preferible menor que aproximadamente 0,5% en peso de la composición refrigerante total. En ciertas realizaciones preferidas, la cantidad del o de los compuestos basados en dieno es suficiente para dar como resultado una composición estabilizada en la cual al menos uno de los compuestos de yodocarbono incluidos en ella se degradan más lentamente y/o en menor grado con relación a la misma composición pero en ausencia del compuesto basado en dieno, cuando se testa de acuerdo con los tests estándar SAE J1662 (expedido en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R (expedido en 1997). Por ejemplo, en ciertas realizaciones preferidas, la cantidad de producto de descomposición, es decir el producto formado por la sustitución de yodo por hidrógeno en el yodocarbono, es menor que aproximadamente 0,9% en peso, y de modo aún más preferible menor que aproximadamente 0,7% después de mantener la composición a aproximadamente 300°F (149°C) durante aproximadamente dos semanas.

En ciertas realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno están presentes en la composición en cantidades que van desde aproximadamente 0,001% hasta aproximadamente 15% en peso, de modo más preferible

desde aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 10% en peso, de modo aún más preferible desde aproximadamente 0,3% en peso hasta aproximadamente 5% en peso, y de modo todavía más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 2% en peso basado en el peso total de la composición, composición que está constituida preferiblemente por el yodocarbono, y más preferiblemente la composición refrigerante que se compone de yodocarbono. En algunos casos, los compuestos basados en dieno están presentes en la composición en cantidades que van desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente 15% en peso, de modo más preferible desde aproximadamente 0,01% en peso hasta aproximadamente 10% en peso, de modo aún más preferible desde aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 5% en peso, y de modo todavía más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 2% en peso basado en el peso total de un lubricante y un estabilizador. En ciertas realizaciones preferidas, el compuesto basado en dieno está presente en cantidades que van desde aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2% en peso, basadas en el peso total de la composición, composición que está compuesta preferiblemente por el yodocarbono.

Los compuestos basados en dieno de la presente invención pueden ser cíclicos o acíclicos, siendo en general preferidos en muchas realizaciones los compuestos acíclicos. Los compuestos acíclicos basados en dieno para uso en la presente invención son preferiblemente compuestos basados en dienos C5-C30, más preferiblemente compuestos basados en dienos C5-C20 y de modo aún más preferible compuestos basados en dienos C5-C15. Para los compuestos cíclicos basados en dieno, el compuesto puede ser aromático o no aromático, siendo preferidos en ciertas realizaciones los compuestos cíclicos basados en dieno no aromáticos.

En realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno se seleccionan del grupo constituido por alil-éteres, propadieno, butadieno, compuestos basados en isopreno (con inclusión de terpenos (tales como mircenol), derivados de terpenos (tales como farnesol y geraniol)) y combinaciones de dos cualesquiera o más de éstos. Como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que cada uno de los compuestos identificados en la lista que precede inmediatamente incluye tanto formas sustituidas como formas insustituidas de los compuestos identificados. En ciertas realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno comprenden en mayor proporción, e incluso de modo más preferible están constituidos esencialmente por propadieno.

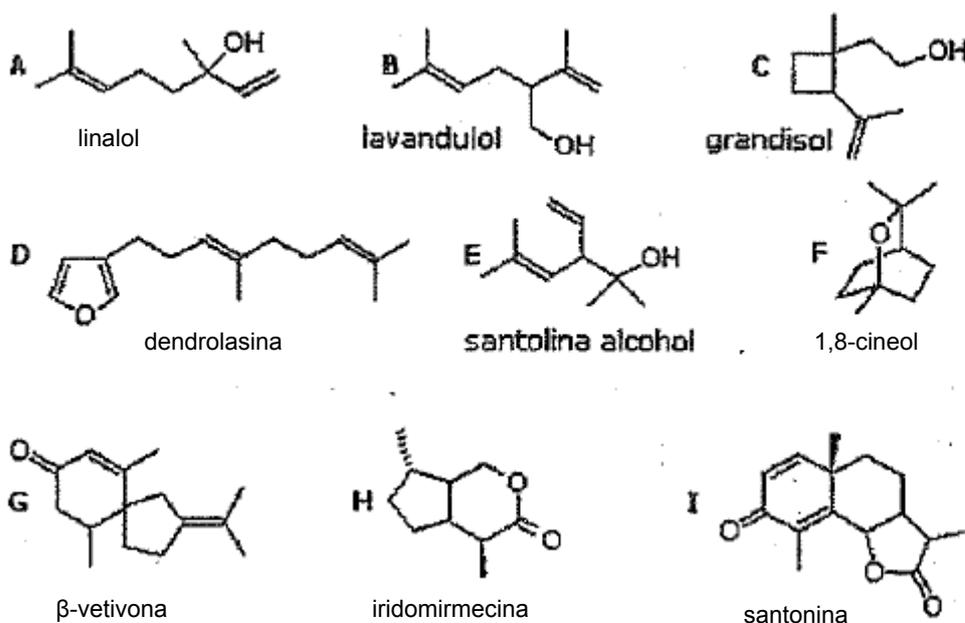
En ciertas otras realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno comprenden en mayor proporción, e incluso de modo más preferible están constituidos esencialmente por, terpenos, derivados de terpenos o combinaciones de éstos. Como se utiliza en esta memoria, el término "terpeno" significa un compuesto que está constituido por al menos diez átomos de carbono y contiene al menos uno, y preferiblemente al menos dos restos isopreno. En muchas realizaciones preferidas, el compuesto terpénico de la presente invención se forma por la reacción de al menos dos unidades isopreno C5 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) (estando cada unidad sustituida o insustituida), y por consiguiente muchos de los compuestos terpénicos de la presente invención tienen preferiblemente al menos 10 átomos de carbono e incluyen al menos un resto isopreno. Como se utiliza en esta memoria, el término "resto isopreno" se refiere a cualquier porción de una molécula que incluye un radical que puede estar formado por isopreno sustituido o insustituido. En ciertas realizaciones preferidas, se prefieren terpenos insustituidos.

En muchas realizaciones preferidas, el compuesto terpénico de la presente invención comprende al menos un producto de condensación cabeza-con-cola de moléculas de isopreno modificadas o no modificadas. Se contempla que cualquiera de uno o más compuestos terpénicos son adaptables para uso de acuerdo con la presente invención, y que los expertos en la técnica podrán, teniendo en cuenta las doctrinas contenidas en esta memoria, seleccionar el número y tipo de compuestos terpénico para cualquier aplicación particular sin experimentación excesiva. Los terpenos preferidos de la presente invención son hidrocarburos que tienen la fórmula molecular $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ en una estructura cíclica o acíclica, saturada o insaturada, sustituida o insustituida, siendo n preferiblemente de 2 a aproximadamente 6, y de modo aún más preferible 2 a 4. Los terpenos de acuerdo con la presente invención que tienen la fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (con inclusión de formas sustituidas) se designan a veces en esta memoria como monoterpenos, mientras que los terpenos que tienen la fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (con inclusión de formas sustituidas) se designan a veces en esta memoria como sesquiterpenos. Los terpenos de acuerdo con la presente invención que tienen la fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (con inclusión de fórmulas sustituidas) se designan a veces en esta memoria como diterpenos, mientras que los terpenos que tienen la fórmula $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ (con inclusión de formas sustituidas) se designan a veces como triterpenos, etcétera. Terpenos que contienen 30 o más átomos de carbono se forman usualmente por la fusión de dos precursores de terpeno según un patrón regular. Si bien se contempla que la totalidad de dichos terpenos son adaptables para uso de acuerdo con la presente invención, se prefiere en general el uso de monoterpenos.

En ciertas realizaciones preferidas, el o los compuestos terpénicos de las presentes composiciones comprenden, preferiblemente en proporción mayor, e incluso más preferiblemente estar constituidos esencialmente por, uno o más compuestos terpénicos acíclicos. Entre los terpenos acíclicos, se contempla que tales compuestos pueden formar parte de la clase de compuestos identificados como isoprenoides enlazados cabeza-con-cola o de la clase de compuestos que no están unidos de dicho modo. Terpenos acíclicos que se prefieren para uso de acuerdo con ciertos aspectos de la presente invención incluyen mircenol (2-metil-6-metilenoocta-1,7-dieno), halo-cimeno, y beta-cimeno.

En ciertas realizaciones, los compuestos terpénicos de la presente invención pueden comprender compuestos terpénicos cíclicos. Entre los terpenos cíclicos, se contemplan para uso de acuerdo con la presente invención compuestos mono-, bi-, tri-, o tetracíclicos que tienen grados variables de insaturación.

- 5 Ejemplos de compuestos terpénicos adaptados para uso en conexión con los diversos aspectos de la presente invención incluyen terebento, mirceno, limoneno, retinal, pineno, mentol, geraniol, farnesol, fitol, Vitamina A1, terpineo, delta-3-careno, terpinoleno, felandreno, fencheno, y análogos, así como mixturas de los mismos, con inclusión de todos sus isómeros.
- 10 Ejemplos de derivados terpénicos de acuerdo con la presente invención incluyen derivados de terpenos que contienen oxígeno tales como alcoholes, aldehídos o cetonas que contienen grupos hidroxilo o grupos carbonilo, así como derivados hidrogenados. Los derivados oxigenados de terpenos se designan a veces en esta memoria como terpenoides. En ciertas realizaciones, los compuestos basados en dieno de la presente invención comprenden el terpenoide ácido carnósico. El ácido carnósico es un diterpeno fenólico que corresponde a la fórmula empírica C₂₀H₂₈O₄.
- 15 El mismo se encuentra naturalmente en plantas de la familia Labiadas. Por ejemplo, el ácido carnósico es un constituyente de las especies *Salvia officinalis* (salvia) y *Rosmarinus officinalis* (romero) en las cuales se encuentra principalmente en las hojas. El ácido carnósico se encuentra también en el tomillo y el orégano (véase Linde en *Salvia officinalis* [Helv. Chim. Acta 47, 1234 (1962)] y Wenkert et al. en *Rosmarinus officinalis* [J. Org. Chem. 30, 2931 (1965)], y en diversas otras especies de salvia (véase *Salvia canariensis* [Savona y Bruno. J. Nat. Proc. 46, 1594 (1983)] y *Salvia willeana* [de la Torre et al., *Phytochemistry* 29, 668 (1990)]). El mismo está presente también en *Salvia triloba* y *Salvia sclarea*. Otros terpenoides potenciales se ilustran a continuación:



25 C. Otros componentes

Las presentes composiciones pueden incorporar opcionalmente otros componentes dependiendo del uso contemplado particular y del yodocarbono y los compuestos basados en dieno específicos que se utilicen.

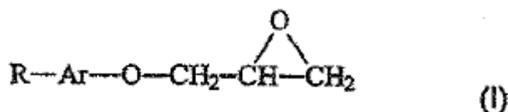
30 1 - Otros estabilizadores

Por ejemplo, las presentes composiciones pueden incluir adicionalmente otros estabilizadores, tales como pero sin carácter limitante fenoles, epóxidos, fosfitos y fosfatos, y combinaciones de éstos, que se describen en la Solicitud de Patente U.S. también en tramitación 11/109.575 presentada el 18 de abril de 2005, que se incorpora en esta memoria por referencia. Entre los epóxidos, son estabilizadores adicionales preferidos en ciertas realizaciones epóxidos aromáticos y alquil-epóxidos fluorados.

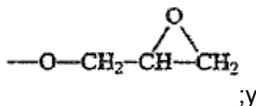
Se contempla que cualesquiera de una diversidad de compuestos fenólicos son adecuados para uso como estabilizador opcional en las presentes composiciones. Si bien los Solicitantes no desean quedar ligados por o a ninguna teoría de operación, se cree que los presentes fenoles actúan como agentes de eliminación de radicales en las presentes composiciones y tienden por consiguiente a aumentar la estabilidad de tales composiciones. Como se utiliza

en esta memoria, el término "compuesto fenólico" se refiere en general a cualquier fenol sustituido o insustituido. Ejemplos de compuestos fenólicos adecuados incluyen 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2- o 4,4-bifenildioles con inclusión de 4,4'-bis(2-metil-6-terc-butilfenol); derivados de 2,2- o 4,4-bifenildioles; 2,2'-metilenobis(4-etil-6-terc-butilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-butilidenobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-isopropilidenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenobis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT); 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; 2,6-di-terc- α -dimetilamino-p-cresol; 2,6-di-terc-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol); bis(3-metil-4-hydroxy-5-terc-butilbencil)sulfuro; y bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro; y análogos. Otros fenoles adecuados incluyen tocoferol, hidroquinona, terc-butilhidroquinona, y otros derivados de hidroquinona, y análogos. Ciertos fenoles preferidos incluyen tocoferol, BHT, hidroquinona y análogos. Ciertos fenoles particularmente preferidos incluyen tocoferol y análogos. La mayoría de los fenoles están disponibles comercialmente, tales como los compuestos Irganox de Ciba. Un solo compuesto fenólico y/o mixturas de dos o más fenoles pueden utilizarse en las presentes composiciones.

Se contempla también que cualesquiera de una diversidad de epóxidos son adecuados para uso en las composiciones de la presente invención. Si bien los Solicitantes no desean quedar ligados por o a ninguna teoría de operación, se cree que los epóxidos de la presente invención actúan como agentes de eliminación de ácidos en las composiciones de CF3I y tienden por tanto a aumentar la estabilidad de las mismas. Ejemplos de epóxidos aromáticos adecuados incluyen los definidos por la fórmula I siguiente:

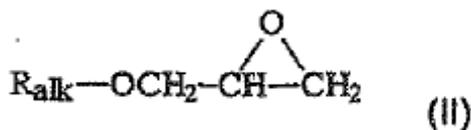


en donde: R es hidrógeno, alquilo, fluoroalquilo, arilo, fluoroarilo, o



Ar es un resto fenileno o naftileno sustituido o insustituido. Ciertos epóxidos aromáticos preferidos de fórmula I incluyen: butilfenilglicidil-éter; pentilfenilglicidil-éter; hexilfenilglicidil-éter; heptilfenilglicidil-éter; octilfenilglicidil-éter; nonilfenilglicidil-éter; decilfenilglicidil-éter; glicidil-metilfenil-éter; 1,4-diglicidil-fenil-diéter y derivados del mismo; 1,4-diglicidil-naftil-diéter y derivados del mismo; y 2,2'-[[5-heptadecafluorooctil]-1,3-fenileno]bis[[2,2,2-trifluorometil]etilideno]oximetileno]bisoxirano; y análogos. Otros epóxidos aromáticos preferidos incluyen naftil-glicidil-éter, 4-metoxifenil-glicidil-éter, y derivados de naftil-glicidil-éter; y análogos. Ciertos epóxidos aromáticos más preferidos incluyen butilfenil-glicidil-éter, y análogos. Un solo epóxido aromático y/o mixturas de dos o más epóxidos aromáticos pueden utilizarse en las presentes composiciones.

Cualquiera de una diversidad de alquil- y/o alquenil-epóxidos es adecuado para uso en las presentes composiciones. Ejemplos de alquil- y alquenil-epóxidos adecuados incluyen los de fórmula II:



en donde R_{alk} es un grupo alquilo o alquenilo sustituido o insustituido. Preferiblemente, R_{alk} es un grupo alquilo o alquenilo sustituido o insustituido que tiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, más preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Ciertos alquil-epóxidos preferidos de fórmula II incluyen n-butil-glicidil-éter, isobutil-glicidil-éter, hexanodiol-glicidil-éter, y análogos, así como alquil-epóxidos fluorados y perfluorados. Alquil-epóxidos más preferidos incluyen hexanodiol-glicidil-éter. Ciertos alquenil-epóxidos de fórmula II preferidos incluyen alil-glicidil-éter, alquenil-epóxidos fluorados y perfluorados, y análogos. Alquenil-epóxidos más preferidos incluyen alil-glicidil-éter y análogos.

De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas, las presentes formulaciones comprenden una combinación de al menos un compuesto basado en dieno (tal como isopreno, propadieno y mirceno) y un compuesto estabilizador adicional seleccionado de epóxidos, tales como epóxidos aromáticos y alquil-epóxidos fluorados, fenoles impedidos tales como DL-alfa-tocoferol y 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, fosfitos tales como difenil-fosfato (v.g., Doverfos 213) y trifenilfosfitos solos y en mixturas tales como Doverfos 9EII, ésteres de ácido fosforoso tales como Doverfos 613 y mixturas de los materiales anteriormente mencionados.

Puede utilizarse cualquier cantidad relativa del al menos un compuesto basado en dieno y uno o más compuestos estabilizadores suplementarios opcionales. Por ejemplo, en ciertas realizaciones preferidas, la ratio en peso del o de los compuestos basados en dieno a otro u otros compuestos estabilizadores está comprendida en el intervalo de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 100:0. En realizaciones más preferidas, la ratio en peso del o de los compuestos basados en dieno a los estabilizadores opcionales es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, de modo más preferible desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:1, y de modo aún más preferible aproximadamente 1:1.

2 - CO-REFRIGERANTES, CO-AGENTES DE SOPLADO, ETC

De acuerdo con ciertas realizaciones, como se explica con mayor detalle más adelante en esta memoria, las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente uno o más componentes además del yodo-carbono y el agente estabilizador cuando está presente, dependiendo del uso esperado de la composición. Por ejemplo, las presentes composiciones son adaptables en general para uso en conexión con las aplicaciones siguientes, y diversos co-componentes pueden estar asociados con las composiciones en conexión con estas y otras aplicaciones: transmisión de calor (con inclusión de refrigeración, aplicaciones de enfriadores, operaciones de ciclo Rankine cerrado (CRC)); operaciones de ciclo Rankine orgánico (ORC); operaciones con espumas y/o de formación de espumas incluyendo como o parte de una pre-mezcla y/o agente de soplado y/o espuma (con inclusión de espumas termoendurecibles (tales como poliuretanos, poliisocianuratos, y fenólicas), espumas termoplásticas (tales como poliestireno y poliolefinas), espumas de piel integral, Froth Foam, y análogas.

Si bien se contempla que en muchos co-componentes pueden utilizarse con ventaja en las presentes composiciones se prefiere en varias realizaciones que las presentes composiciones tengan como co-componente uno o más de los componentes siguientes:

CO2:

Hidrocarburos (sustituidos e insustituidos, particularmente hidrocarburos C2-C6);

Alcoholes (sustituidos e insustituidos, particularmente alcoholes C2-C6);

Cetonas (sustituidas e insustituidas, particularmente cetonas C2-C5);

Aldehídos (sustituidos e insustituidos, particularmente aldehídos C2-C5);

Éteres/diéteres (sustituidos e insustituidos, particularmente éteres C2-C5);

Fluoroéteres (sustituidos e insustituidos, particularmente fluoroéteres C2-C5);

Fluoroalquenos (sustituidos e insustituidos, particularmente fluoroalquenos C2-C6);

CFC (particularmente CFCs C2 — C5);

HFC (particularmente HFCs C2-C5);

HCC (particularmente HCCs C2-C5);

HCFC (particularmente HCFCs C2-C5);

Haloalquenos, incluyendo preferiblemente fluoroalquenos (sustituidos e insustituidos, particularmente fluoroalquenos C2-C5);

HFO (particularmente HFOs C2-C5);

HCIFO (particularmente HCIFOs C2-C5);

HBrFO (particularmente HBrFOs C2-C5);

Carbonatos/dicarbonatos;

Ácidos carboxílicos y derivados de los mismos (v.g. ésteres de ácidos carboxílicos, tales como formiato de metilo); y

Agua.

Como se utiliza en esta memoria, el término "HFO" significa compuestos que están constituidos por átomos de carbono, flúor e hidrógeno, y ningún otro átomo, y en los cuales existe al menos un enlace doble carbono-carbono.

Como se utiliza en esta memoria, el término "HCIFO" significa compuestos que están constituidos por átomos de carbono, cloro, flúor e hidrógeno, y ningún otro átomo, y en los cuales existe al menos un enlace doble carbono-carbono.

Como se utiliza en esta memoria, el término "HBrFO" significa compuestos que están constituidos por átomos de carbono, bromo, flúor e hidrógeno, y ningún otro átomo, y en los cuales existe al menos un enlace doble carbono-carbono.

Como se utiliza a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, las designaciones C1-C5 y usos análogos se refieren a compuestos que tienen al menos un átomo de carbono y hasta aproximadamente cinco átomos de carbono, etc.

Si bien se contempla que pueden utilizarse una gran diversidad de HFCs en las presentes composiciones y métodos, en ciertas realizaciones preferidas se prefiere utilizar en las composiciones uno o más de los siguientes (con inclusión de cualesquiera y todos los isómeros de cada uno):

difluorometano (HFC-32);
 pentafluoroetano (HFC-125);
 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134);
 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a);
 5 trifluoroetano (HFC-143a);
 difluoroetano (HFC-152a);
 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea);
 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa);
 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); y
 10 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc).

Si bien se contempla que pueden utilizarse una gran diversidad de HCFCs en las presentes composiciones y métodos, en ciertas realizaciones preferidas se prefiere utilizar por separado o en cualquier combinación: diclorotrifluoroetanos (tales como 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123)); y clorotetrafluoroetano (HCFC-124), con inclusión de cualesquiera y la totalidad de los isómeros de cada uno.

Si bien se contempla que puede utilizarse una gran diversidad de HCCs en las presentes composiciones y métodos, en ciertas realizaciones preferidas se prefiere utilizar por separado una combinación: dicloroetenos (tales como 1,2-dicloroetano, con inclusión de trans-1,2-dicloroetileno); cloruro de etilo; y 2-cloropropano.

Si bien se contempla que pueden utilizarse una gran diversidad de CFCs en las presentes composiciones y métodos, en ciertas realizaciones preferidas se prefiere utilizar triclortrifluoroetanos (tales como 1,1,2-triclortrifluoroetano (CFC-113)), especialmente para uso como monómero para la producción de oligómeros y/o polímeros.

Si bien se contempla que pueden utilizarse una gran diversidad de fluoroalquenos en las presentes composiciones y métodos, en muchas realizaciones se prefiere particularmente que las composiciones comprendan uno o más fluoroalquenos C3 o C4, preferiblemente compuestos que tengan la Fórmula I como sigue

XCFzR3-z (I)

donde X es un radical alquilo C2 o C3 insaturado, sustituido o insustituido, cada R es independientemente Cl, F, Br, I o H, y z es 1 a 3.

Altamente preferidos entre los compuestos de fórmula I son los compuestos siguientes:

fluoroetenos;
 fluoropropenos;
 fluorobutenos;
 40 clorofluoroetenos;
 clorofluoropropenos; y
 clorofluorobutenos.

Entre los fluoroetenos, los preferidos para uso en ciertas realizaciones de la presente invención son: C₂H₃F (monofluoroetileno o fluoruro de vinilo o VF); C₂H₂F₂ (tal como 1,1-difluoroetileno (fluoruro de vinilideno o VDF); C₂HF₃ (trifluoroetileno o THFE); y C₂F₄ (tetrafluoroetileno o TFE).

Entre los fluoropropenos, se prefieren para uso en ciertas realizaciones de la presente invención: C₃H₃F₃ (con inclusión de todos los isómeros, tal como 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf); C₃H₂F₄ (tal como los isómeros cis-y trans-de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf)); y C₃HF₅ (tales como los isómeros de HFO-1225).

El término "HFO-1234" se utiliza en esta memoria para hacer referencia a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos se incluye HFO-1234yf y cualesquiera y la totalidad de los estereoisómeros o isómeros geométricos del mismo. Los términos HFO-1234yf y HFO-1234ze se utilizan en esta memoria genéricamente para hacer referencia a 1,1,1,2-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, respectivamente, con independencia de su isomería estereoquímica.

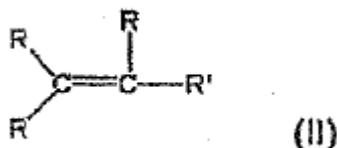
Los compuestos HFO-1234 son materiales conocidos y se enumeran en las bases de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como CF₃CH=CH₂ por fluoración catalítica en fase vapor de diversos compuestos C₃ saturados e insaturados que contienen halógeno se describe en las Patentes U.S. Núms. 2.889.379; 4.798.818 y 4.665.786, todas las cuales se incorporan en esta memoria por referencia. EP 974571, que se incorpora también en esta memoria por referencia, describe la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno por contacto de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en fase vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una solución alcohólica de KOH, NaOH, Ca(OH₂) o Mg(OH)₂.

Entre los fluorobutenos, se prefieren para uso en ciertas realizaciones de la presente invención: C₄H₄F₄ (con inclusión de todos los isómeros del mismo); C₄H₃F₅ (tal como todos los isómeros de HFO-1345); y C₄H₂F₆ (tal como todos los isómeros de HFO-1336).

Entre los clorofluoroetenos, se prefieren para uso en ciertas realizaciones de la presente invención: C₂F₃Cl (CTFE).

Entre los clorofluoropropenos, se prefieren para uso en ciertas realizaciones de la presente invención los compuestos mono-o di-clorados, que incluyen por ejemplo: C₃H₂F₄Cl (tal como 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (con inclusión de HCFO-1233xf) y 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (con inclusión de todos los isómeros de HCFO-1233zd).

En ciertas realizaciones preferidas de la presente invención, las composiciones incluyen al menos un fluoroalqueno de la fórmula II siguiente:



donde cada R es independientemente Cl, F, Br, I o H,
R' es (CR₂)_nY,
Y es CRF₂
y n es 0 ó 1.

En realizaciones muy preferidas, Y es CF₃, n es 0 y al menos uno de los Rs restantes es F.

Los Solicitantes creen que, en general, los compuestos de las fórmulas I y II arriba identificadas, cuando se incluyen en las presentes composiciones, son en general eficaces y exhiben utilidad para todos los usos arriba identificados, particularmente en composiciones refrigerantes de la presente invención. Sin embargo, los Solicitantes han encontrado sorprendente e inesperadamente que algunos de los compuestos que tienen una estructura de acuerdo con las fórmulas arriba descritas exhiben un bajo nivel de toxicidad sumamente deseable comparados con otros compuestos de este tipo. Como puede apreciarse fácilmente, este descubrimiento es en potencia sumamente ventajoso y beneficioso para la formulación no sólo de composiciones refrigerantes, sino también de cualesquiera y la totalidad de las composiciones que podrían contener en caso contrario compuestos relativamente tóxicos que satisficieran las fórmulas arriba descritas. Más particularmente, los Solicitantes creen que un nivel de toxicidad relativamente bajo está asociado con los compuestos de Fórmula II, preferiblemente aquéllos en los cuales Y es CF₃, en donde al menos un R del carbono insaturado terminal es H, y al menos uno de los Rs restantes es F. Los Solicitantes creen también que todos los isómeros estructurales, geométricos y estereoisómeros de tales compuestos son eficaces y de toxicidad ventajosamente baja.

En realizaciones muy preferidas, especialmente realizaciones que comprenden los compuestos de baja toxicidad arriba descritos, n es cero. En ciertas realizaciones muy preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden uno o más tetrafluoropropenos. El término "HFO-1234" se utiliza en esta memoria para hacer referencia a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos, HFO-1234yf es sumamente preferido para uso en conexión con composiciones, métodos y sistemas de transmisión de calor.

En otras realizaciones, puede preferirse utilizar cualquiera o ambos 1,3,3,3-tetrafluoropropenos cis y trans (HFO-1234ze). El término HFO-1234ze se utiliza en esta memoria genéricamente para hacer referencia a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, con independencia de si se trata de la forma cis o la forma trans. Los términos "cisHFO-1234ze" y "transHFO-1234ze" se utilizan en esta memoria para describir las formas cis y trans de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno respectivamente. El término "HFO-1234ze" incluye por tanto dentro de su alcance cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze, y todas las combinaciones y mezclas de éstos.

Aunque las propiedades de cisHFO-1234ze y transHFO-1234ze difieren en al menos algunos aspectos, se contempla que cada uno de estos compuestos es adaptable para uso, sea solo o junto con otros compuestos que incluyen su estereoisómero, en conexión con cada una de las aplicaciones, métodos y sistemas descritos en esta memoria. Por ejemplo, si bien puede preferirse transHFO-1234ze para usos en ciertos sistemas de refrigeración debido a su punto de ebullición relativamente bajo (-19°C), se contempla sin embargo que cisHFO-1234ze, con un punto de ebullición de +9°C, tiene utilidad también en ciertos sistemas de refrigeración de la presente invención. Por lo tanto, debe entenderse que los términos "HFO-1234ze" y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se refieren a ambos estereoisómeros, y el uso de este término tiene por objeto indicar que cada una de las formas cis y trans se aplica y/o es útil para el propósito expresado a no ser que se indique otra cosa.

Los compuestos HFO-1234 son materiales conocidos y se enumeran en las bases de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ por fluoración catalítica en fase vapor de diversos compuestos C3 saturados e insaturados que contienen halógeno se describe en las Patentes U.S. Núms. 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786, todas las cuales se incorporan en esta memoria por referencia. EP 974571, que se incorpora también en esta memoria por referencia, describe la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno por puesta en contacto de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en fase vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una solución alcohólica de KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Además, se describen métodos para producir compuestos de acuerdo con la presente invención, a modo de ejemplo no limitante, en conexión con la Solicitud de Patente de los Estados Unidos 10/694.272, "Process for Producing Fluoropropenes", en tramitación, y en la Solicitud Provisional de los Estados Unidos 60/733.355, presentada el 3 de noviembre de 2005, cada una de las cuales se incorpora en esta memoria por referencia.

Se cree que las presentes composiciones, particularmente aquéllas que comprenden HFO-1234, y HFO-234yf, poseen propiedades que son ventajosas por cierto número de razones importantes. Por ejemplo, los Solicitantes creen, basándose al menos en parte en modelización matemática, que las fluoroolefinas de la presente invención no tienen un efecto negativo sustancial sobre la química atmosférica, siendo contribuyentes insignificantes a la destrucción del ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Las composiciones preferidas de la presente invención tienen por tanto la ventaja de no contribuir sustancialmente a la destrucción del ozono. Las composiciones preferidas no contribuyen tampoco sustancialmente al calentamiento global comparadas con muchos de los hidrofluoroalcanos en uso actualmente.

La cantidad de los compuestos de Fórmula I, particularmente HFO-1234, contenida en las presentes composiciones puede variar ampliamente, dependiendo de la aplicación particular, y composiciones que contienen más de aproximadamente 1% en peso y menos de 100% del compuesto están dentro del alcance general de la presente invención. En realizaciones preferidas, las presentes composiciones comprenden HFO-1234, preferiblemente HFO-1234yf, en cantidades de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 99% en peso, y de modo aún más preferible de aproximadamente 5% a aproximadamente 95%.

A modo de ilustración, pero no necesariamente con carácter limitante, ciertas realizaciones preferidas de las presentes composiciones pueden comprender, además de los compuestos de yodocarbono de la presente invención (y además del compuesto estabilizador en caso de estar presente éste), compuestos de fluoroalqueno de la presente invención y/o HFCs de acuerdo con los intervalos de composición general, intermedio y más específico (entendiéndose que todas las cantidades van precedidas por "aproximadamente") se indican en la tabla que sigue, basándose los porcentajes en el peso total de los tres componentes indicados en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

	GENERAL, % peso	INTERMEDIO, %	MÁS ESPECÍFICO, % peso
Fluoroalqueno(s)	0 -95	5 -85	5 -80 o 0
Yodocarbono(s)	> 0 -99	10 -90	15 -90 o 60 - 80
HFC(s)	0 - 95	5 -85	5 -80 o 20 - 40

Ciertas realizaciones preferidas de las presentes composiciones pueden comprender, además del estabilizador que está presente preferiblemente y cualquier aceite o lubricante que esté presente también preferiblemente en los fluidos de transmisión de calor de acuerdo con la presente invención, CF_3I y uno o más compuestos de fluoroalqueno. En ciertas formas preferidas, el fluoroalqueno consiste esencialmente en tetrafluoropropeno, más preferiblemente HFO-1234yf. Los intervalos de composición general, intermedio, y más específico (entendiéndose que todas las cantidades van precedidas por "aproximadamente") se indican en la Tabla siguiente, indicándose a continuación en la Tabla 2 los porcentajes, que están basados en el total de los componentes.

TABLA 2

	GENERAL, % peso	INTERMEDIO, % peso	MÁS ESPECÍFICO, % peso
Fluoroalqueno(s) (pref. HFO-1234yf)	10 — 95	50 — 90	60 — 80
CF3I	>0 — <90	10 — 50	20 — 40

Ciertas realizaciones altamente preferidas de la presente invención comprenden fluidos de transmisión de calor, particularmente para uso en sistemas de acondicionamiento de aire para automóviles, que comprenden desde aproximadamente 65 a aproximadamente 75% en peso de HFO-1234yf y desde aproximadamente 25 a aproximadamente 35% en peso de CF3I, y de modo aún más preferible aproximadamente 70% en peso de HFO-1234yf y aproximadamente 30% en peso de CF3I, estando basados dichos porcentajes en el peso total combinado de HFO y CF3I.

Ciertas realizaciones preferidas de las presentes composiciones pueden comprender, además de cualquier estabilizador que esté presente de acuerdo con la presente invención, CF3I, ciertos compuestos de fluoroalqueno (preferiblemente HFO-1234ze) de la presente invención, y/o ciertos HFCs (preferiblemente HFC-152a) de acuerdo con los intervalos de composición general, intermedio y más específico (entendiéndose que todas las cantidades van precedidas por "aproximadamente") como se indica en la tabla siguiente, estando basados los porcentajes en el total de los tres componentes indicados en la Tabla 3.

TABLA 3

	GENERAL, % peso	INTERMEDIO, % peso	MÁS ESPECÍFICO, % peso
Fluoroalqueno(s) (pref. HFO-1234ze)	0 — 85	0 — 85	0
CF3I	>0 — <100	10 — <100	60 - 80
HFC(s) (pref. HFC-152a)	0 - 95	25 - 90	20 - 40

Ciertas realizaciones preferidas de las presentes composiciones pueden comprender, además del estabilizador de la presente invención, CF3I, ciertos compuestos de fluoroalqueno de la presente invención, y/o ciertos HFCs (preferiblemente HFC-32) de acuerdo con los intervalos de composición general, intermedio y más específico (entendiéndose que todas las cantidades van preferidas por "aproximadamente") como se indica en la tabla siguiente, estando basados los porcentajes en el total de los tres componentes indicados en la Tabla 4.

TABLA 4

	GENERAL, % peso	INTERMEDIO, % peso	MÁS ESPECÍFICO, % peso
Fluoroalqueno(s)	0 — 75	0 — 75	0 — 75
CF3I	>0 — 40	>1 — 33	>1 — 15
HFC(s) (pref. HFC-32)	50 - <100	65 - <95	85 - 99

3 - Lubricantes

De acuerdo con ciertos aspectos de la presente invención, la composición comprende, además del o de los compuestos de yodocarbono, un lubricante o aceite. En las composiciones de la presente invención pueden utilizarse cualesquiera de una diversidad de lubricantes convencionales. Tales composiciones son especialmente adecuadas para uso como refrigerantes en equipo de ciclos de calentamiento o refrigeración, como se explica con mayor detalle más adelante en esta memoria.

4 - Otros componentes

En las composiciones de la presente invención pueden utilizarse cualesquiera de una diversidad de otros aditivos. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen pasivadores de metales tales como nitrometano, aditivos de extrema presión (EP) que mejoran la untuosidad y las características del soporte de cargas del lubricante. Ejemplos de aditivos EP se describen en la Patente US No. de Serie 4.755.316 (Tabla D) y se incorporan en esta memoria. Ejemplos de aditivos EP son organofosfatos, con inclusión de Lubrizol® R8478 fabricado por la Lubrizol Corporation. Los inhibidores de corrosión son útiles también y se describen en el documento 4.755.616, Tabla D.

II. Composiciones de transmisión de calor

Aunque se contempla que las composiciones de la presente invención pueden incluir cada uno de los compuestos mencionados en esta memoria en cantidades que varían ampliamente, en general se prefiere que las composiciones de transmisión de calor, y particularmente las composiciones refrigerantes de la presente invención comprendan uno o más compuestos de yodocarbono, y de modo aún más preferible compuestos de yodofluorocarbono C1-C3, en una cantidad que es al menos aproximadamente 25% en peso de la composición. En ciertas realizaciones preferidas en las cuales la composición comprende HFC y particularmente HFC-152a, las composiciones comprenden al menos aproximadamente 40% en peso, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 50% en peso de HFC-152a.

Composiciones refrigerantes o de transmisión de calor preferidas de acuerdo con la presente invención, especialmente las utilizadas en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, en general en cantidades que van desde aproximadamente 30 a aproximadamente 50% en peso de la composición. Un requerimiento importante para el lubricante es que tiene que existir lubricante suficiente que retorne al compresor del sistema a fin de que el compresor esté lubricado. Por tanto, la idoneidad del lubricante viene determinada parcialmente por las características refrigerantes/lubricantes y en parte por las características del sistema. Ejemplos de lubricantes adecuados incluyen aceite mineral, alquilbencenos, poliol-ésteres, con inclusión de polialquilen-glicoles, polivinil-éteres (PVEs), y análogos. El aceite mineral, que comprende aceite de parafina o aceite nafténico, está disponible comercialmente. Aceites minerales disponibles comercialmente incluyen Witco LP 250 (marca comercial registrada) de Witco, Zerol 300 (marca comercial registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco, y Calumet R015 de Calumet. Lubricantes de alquil-benceno disponibles comercialmente incluyen Zerol 150 (marca comercial registrada). Ésteres disponibles comercialmente incluyen dipelargonato de neopentil-glicol, que está disponible como Emery 2917 (marca comercial registrada) y Hatcol 2370 (marca comercial registrada). Otros ésteres útiles incluyen ésteres fosfato, ésteres de ácidos dibásicos, y fluoroésteres. En algunos casos, los aceites basados en hidrocarburos tienen solubilidad suficiente con el refrigerante que está constituido por un yodocarbono, pudiendo ser la combinación del yodocarbono y el aceite lubricante más estable que otros tipos de lubricante. Dicha combinación puede ser por consiguiente ventajosa. Lubricantes preferidos incluyen polialquilen-glicoles y ésteres. Los polialquilen-glicoles son sumamente preferidos en ciertas realizaciones debido a que los mismos están siendo utilizados actualmente en aplicaciones particulares tales como acondicionamiento de aire para automóviles. Por supuesto, pueden utilizarse mixturas diferentes de diferentes tipos de lubricantes.

Formas preferidas de las presentes composiciones pueden incluir también un compatibilizador, tal como propano, para el propósito de favorecer la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Tales compatibilizadores, que incluyen propano, butanos y pentanos, están presentes preferiblemente en cantidades que van desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición. Combinaciones de agentes tensioactivos y agentes solubilizantes pueden añadirse también a las presentes composiciones para favorecer la solubilidad del aceite, como se describe en la Patente U.S. No. de Serie 6.516.837, cuya descripción se incorpora por referencia.

Muchos sistemas de refrigeración existentes están adaptados actualmente para uso en conexión con refrigerantes existentes, y se cree que ciertas composiciones de la presente invención son adaptables para uso en muchos de tales sistemas, sea con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden resultar ventajosas como reemplazamiento en sistemas que están basados actualmente en refrigerantes que tienen una capacidad relativamente alta. Adicionalmente, en realizaciones en las cuales se desea utilizar una composición refrigerante en menor capacidad de la presente invención, por ejemplo por razones de coste, para reemplazar un refrigerante de mayor capacidad, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan una ventaja potencial. Así, se prefiere en ciertas realizaciones utilizar composiciones de la presente invención, particularmente composiciones que comprenden una proporción sustancial de, y en algunas realizaciones que comprenden una proporción principal de transHFO-1234yf, como reemplazamiento de los refrigerantes existentes, tales como HFC-134a. En ciertas aplicaciones, los refrigerantes de la presente invención permiten potencialmente el uso ventajoso de compresores de mayor desplazamiento, dando por ello como resultado mejor eficiencia energética que otros refrigerantes, tales como HFC-134a. Por esta razón, las composiciones refrigerantes de la presente invención, particularmente las composiciones que comprenden transHFP-1234ze, proporcionan la posibilidad de conseguir una ventaja competitiva sobre una base energética para aplicaciones de sustitución de refrigerantes.

Se contempla que las composiciones de la presente invención, incluyendo particularmente aquellas que comprenden HFO-1234 (y particularmente HFO-1234yf), ofrecen también ventajas (sea en sistemas originales o cuando se utilizan como sustitutivos para refrigerantes tales como R-12 y R-500), en los enfriadores utilizados típicamente en conexión con sistemas de acondicionamiento de aire comerciales. En algunas de tales realizaciones, se prefiere incluir en las presentes composiciones HFO-1234 desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 60% de un supresor de inflamabilidad, de modo más preferible desde aproximadamente 20 a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente un yodocarbono tal como CF3I de acuerdo con la presente invención.

Los presentes métodos, sistemas y composiciones son por consiguiente adaptables para uso en conexión con sistemas de acondicionamiento de aire para automóviles y dispositivos, sistemas de refrigeración comerciales y dispositivos, enfriadores, frigoríficos y congeladores domésticos, sistemas generales de acondicionamiento de aire, bombas de calor, ORCs, CRCs y análogos.

III. Agentes de soplado, y espumas y composiciones transformables en espuma

Los agentes de soplado pueden comprender o constituir también una o más de las composiciones presentes. Como se ha mencionado arriba, las composiciones de la presente invención pueden incluir el o los compuestos de yodocarbono y el o los compuestos basados en dieno de la presente invención en cantidades ampliamente variables. Por regla general se prefiere, sin embargo, que para las composiciones preferidas para uso como agentes de soplado de acuerdo con la presente invención, el o los compuestos de yodocarbono estén presentes en una cantidad que es al menos aproximadamente 1% en peso, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 50% en peso de la composición.

En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de agente de soplado de la presente invención incluyen, además de HFO-1234 (preferiblemente HFO-1234ze) uno o más de los siguientes componentes como co-agentes de soplado, carga, modificador de la presión de vapor, o por cualquier otro propósito:

Difluorometano (HFC-32);
 Pentafluoroetano (HFC-125);
 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134);
 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a);
 Difluoroetano (HFC-152a);
 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea);
 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa);
 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa);
 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc);
 Agua;
 CO₂;
 formiato de metilo y sus derivados;
 alcoholes (C1-C4) y derivados de los mismos;
 cetonas y derivados de las mismas;
 aldehídos y derivados de los mismos;
 éteres/diéteres y derivados de los mismos;
 carbonatos y derivados de los mismos;
 dicarbonatos y derivados de los mismos;
 y ácidos carboxílicos y sus derivados.

Se contempla que las composiciones de agente de soplado de la presente invención pueden comprender cisHFO-1234ze, transHFO1234ze o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones preferidas, la composición de agente de soplado de la presente invención comprende una combinación de cisHFO-1234ze y transHFO 1234ze en una ratio en peso cis:trans de aproximadamente 1:99 hasta aproximadamente 30:70, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 1:99 a aproximadamente 5:95.

En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones transformables en espuma, y preferiblemente composiciones de espuma de poliuretano, poliisocianurato, espumas fenólicas, espumas termoplásticas extrudidas, espumas integrales de piel y 'Froth Foams' presurizadas de uno o dos componentes, preparadas utilizando las composiciones de la presente invención. En tales formulaciones de espuma, una o más de las presentes composiciones se incluyen como parte de un agente de soplado en una composición transformable en espuma, composición que incluye preferiblemente uno o más componentes adicionales capaces de reaccionar y/o formar espuma en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura alveolar, como es bien conocido en la técnica. La invención se refiere también a espuma, y preferiblemente espuma de celdillas cerradas, preparada a partir de una formulación de espuma de polímero que contiene un agente de soplado que comprende las composiciones de la invención. En otras realizaciones adicionales, la invención proporciona composiciones transformables en espuma que comprenden espumas termoplásticas, tales como espumas de poliestireno (PS), espumas de polietileno (PE),

espumas de polipropileno (PP) y espumas de politereftalato de etileno (PET), preferiblemente espumas de baja densidad.

En ciertas realizaciones preferidas, agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas, agentes tensioactivos y otros aditivos pueden incorporarse también en las composiciones de agente de soplado de la presente invención. Los agentes tensioactivos se añaden opcional pero preferiblemente para servir como estabilizadores de celdillas. Algunos materiales representativos se venden bajo los nombres DC-193, B-8404, y L-5340 que son, en general, copolímeros de bloques polisiloxano-polioxilquileno tales como los descritos en las Patentes U.S. Núms. de Serie 2.834.748; 2.917.480; y 2.846.458, todas y cada una de las cuales se incorporan en esta memoria por referencia. Otros aditivos opcionales para la mixtura de agente de soplado pueden incluir retardantes de la llama tales como tri(2-cloroetil)fosfato, tri(2-cloropropil)fosfato, tri(2,3-dibromopropil)-fosfato, tri(1,3-dicloropropil)fosfato, fosfato diamónico, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, policloruro de vinilo y análogos.

IV Composiciones estabilizadoras

La presente invención proporciona en un aspecto una composición estabilizadora para uso como aditivo en una cualquiera de las composiciones arriba indicadas, o más en general como aditivo para cualquier composición, que contiene o se verá expuesta a uno o más compuestos de yodocarbono. En tales composiciones, por consiguiente, no hay requerimiento alguno en cuanto a la presencia de uno o más compuestos de yodocarbono, pero se requiere la presencia de un compuesto basado en dieno como se ha descrito arriba. En realizaciones preferidas, la composición estabilizadora de la presente invención comprende una combinación de uno o más compuestos basados en dieno y al menos un estabilizador adicional seleccionado del grupo de estabilizadores adicionales arriba descritos, seleccionados preferiblemente del grupo constituido por uno o más compuestos fenólicos, compuestos epoxídicos, fosfitos, fosfatos y combinaciones de éstos.

V Métodos y sistemas

Las composiciones de la presente invención son útiles en conexión con numerosos métodos y sistemas, que incluyen fluidos de transmisión de calor en métodos y sistemas para transmisión de calor, tales como refrigerantes utilizados en refrigeración, acondicionamiento de aire y sistemas de bomba de calor. Las presentes composiciones son también ventajosas para uso en sistemas y métodos de generación de aerosoles, que comprenden o están constituidos preferiblemente por el propelente de aerosoles en dichos sistemas y métodos. Métodos de formación de espumas y métodos de extinción y supresión del fuego se incluyen también en ciertos aspectos de la presente invención. La presente invención proporciona también en ciertos aspectos métodos de eliminación de residuos de artículos en los cuales las presentes composiciones se utilizan como composiciones disolventes en dichos métodos y sistemas.

A. Métodos de transmisión de calor

Los métodos de transmisión de calor preferidos comprenden en general proporcionar una composición de la presente invención y hacer que se transfiera calor a o desde la composición, preferiblemente por cambio de la fase de la composición y/o por transmisión de calor sensible. Por ejemplo, los presentes métodos proporcionan refrigeración por absorción de calor de un fluido o artículo, preferiblemente por evaporación de la presente composición refrigerante en la proximidad del cuerpo o fluido a enfriar a fin de producir vapor que comprende la presente composición. Preferiblemente, los métodos incluyen el paso ulterior de comprimir el vapor refrigerante, usualmente con un compresor o equipo similar para producir vapor de la presente composición a una presión relativamente elevada. Generalmente, el paso de compresión del vapor da como resultado la adición de calor al vapor, causando así un aumento en la temperatura del vapor de presión relativamente alta. Preferiblemente, los presentes métodos incluyen la eliminación de este vapor a temperatura relativamente alta y presión elevada al menos una porción del calor añadido por los pasos de evaporación y compresión. El paso de eliminación de calor incluye preferiblemente condensar el vapor a alta temperatura y alta presión en tanto que el vapor se encuentra en una condición de presión relativamente alta para producir un líquido a presión relativamente alta que comprende una composición de la presente invención. Este líquido de presión relativamente alta sufre luego preferiblemente una reducción nominalmente isentálpica de presión para producir un líquido a baja presión y temperatura relativamente baja. En tales realizaciones, es este líquido refrigerante a temperatura reducida el que es vaporizado luego por el calor transferido del cuerpo o fluido a enfriar.

En otra realización del proceso de la invención, las composiciones de la invención pueden utilizarse en un método para producir calor que comprende condensar un refrigerante que comprende las composiciones en la proximidad de un líquido o cuerpo a calentar. Tales métodos, como se ha mencionado anteriormente en esta memoria, son frecuentemente ciclos inversos del ciclo de refrigeración arriba descrito.

B. Métodos de soplado de espumas

Una realización de la presente invención se refiere a métodos de formación de espumas, y preferiblemente espumas de poliuretano y poliisocianurato. Los métodos comprenden en general proporcionar una composición de agente de soplado de la presente invención, añadir (directa o indirectamente) la composición de agente de soplado a una composición transformable en espuma, y hacer reaccionar la composición transformable en espuma en condiciones eficaces para formar una espuma de estructura alveolar, como es bien conocido en la técnica. Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology" volúmenes I y II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, NY, que se incorpora en esta memoria por referencia, puede utilizarse o adaptarse para uso de acuerdo con las realizaciones de espuma de la presente invención. En general, dichos métodos preferidos comprenden preparar espumas de poliuretano o poliisocianurato por combinación de un isocianato, un polioliol, o mixtura de polioliol, un agente de soplado o mixtura de agentes de soplado que comprenden una o más de las presentes composiciones, y otros materiales tales como catalizadores, agentes tensioactivos, y opcionalmente, retardantes de la llama, colorantes, u otros aditivos.

En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes de las espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Muy típicamente, la formulación de espuma se mezcla previamente en dos componentes. El isocianato y opcionalmente ciertos agentes tensioactivos y agentes de soplado comprenden el primer componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "A". El polioliol o mixtura de polioliol, el agente tensioactivo, los catalizadores, los agentes de soplado, el retardante de la llama, y otros componentes reactivos con isocianato comprenden el segundo componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "B". Por lo tanto, se preparan fácilmente espumas de poliuretano o poliisocianurato poniendo en contacto los componentes de los lados A y B sea por mezclado manual para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, técnicas de mezclado mecánico para formar bloques, planchas, estratificados, paneles de vertido in situ y otros artículos en espumas aplicadas por pulverización, espumas estables, espumas inestables, y análogos. Opcionalmente, otros ingredientes tales como retardantes del fuego, colorantes, agentes de soplado, e incluso otros polioliol pueden añadirse como una tercera corriente al cabezal de mezclado o sitio de reacción. También opcionalmente, cada uno de estos componentes puede añadirse parcialmente al componente B y parcialmente como una tercera corriente al cabezal de mezclado o sitio de reacción. Muy preferiblemente, sin embargo, todos ellos se incorporan en un solo componente B como se ha descrito arriba.

Es también posible producir espumas termoplásticas utilizando las composiciones de la invención. Por ejemplo, pueden combinarse formulaciones convencionales de poliestireno y polietileno con las composiciones de manera convencional para producir espumas rígidas.

C. Métodos de estabilización

La presente invención proporciona adicionalmente métodos para estabilizar una composición que comprende yodocarbonos, tales como trifluoroyodometano. Los pasos preferidos del método comprenden proporcionar al menos un compuesto de yodocarbono y estabilizar dicho al menos un compuesto de yodocarbono por exposición del compuesto a uno o más compuestos basados en dieno de la presente invención. En muchas realizaciones, el paso de incorporación del yodocarbono comprende proporcionar una composición, que incluye los tipos específicos de composiciones arriba descritos, y añadir a dicha composición un compuesto basado en dieno de la presente invención, preferiblemente por mezclado de una cantidad eficaz de una composición estabilizadora de la presente invención con dicha composición estabilizadora.

Ejemplos

La Solicitud se explica adicionalmente teniendo presentes los ejemplos siguientes, que son ilustrativos y no deben entenderse como limitantes en modo alguno.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra una composición estabilizada de la presente invención que comprende CF3I, aceite PAG, e isopreno.

Una mixtura (1,6 gramos) de trifluoroyodometano (25% en peso) y HFO-1234yf (75% en peso) se añade a 3 gramos de una composición que contiene 99% en peso de aceite PAG y 1% en peso de isopreno. La mixtura resultante se pone en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero, y cobre, y se sella luego el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas. Después de dicho tiempo se retira el tubo y se observa.

A simple vista, la mixtura es monofásica, lo que indica que el refrigerante se ha mantenido miscible durante todo el periodo y soluble en el aceite PAG. Adicionalmente, el líquido contenido en el tubo es transparente con un color amarillo claro. El recorte de acero aparece inalterado.

El tubo de vidrio se abre y se extrae el gas. El gas se examina por cromatografía de gases respecto a la presencia de trifluorometano (HFC-23), que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es aproximadamente $0,23 \pm 0,07\%$ en peso.

5

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra una composición estabilizada de la presente invención que comprende CF3I, aceite PAG y mirceno,

10

Una mezcla (1,6 gramos) de trifluoroyodometano (25% en peso) y HFO-1234yf (75% en peso) se añade a 3 gramos de una composición que contiene 99% en peso de aceite PAG y 1% en peso de mirceno. La mezcla resultante se pone en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero y cobre, y se sella luego el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas. Después de dicho tiempo se retira el tubo y se observa.

15

A simple vista, la mezcla es monofásica, lo que indica que el refrigerante se ha mantenido miscible durante el periodo y soluble en el aceite PAG. Adicionalmente, el líquido contenido en el tubo es transparente, con un color amarillo claro. El recorte de acero aparece inalterado.

20

El tubo de vidrio se abre y se extrae el gas. El gas se examina por cromatografía de gases respecto a la presencia de trifluorometano (HFC-23), que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es 0,27% en peso. El experimento se repite y el resultado es 0,28% en peso de HFC-23.

25

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra una composición estabilizada de la presente invención que comprende CF3I, aceite PAG, y farnesol.

30

Una mezcla (1,6 gramos) de trifluoroyodometano (25% en peso) y HFO-1234yf (75% en peso) se añade a 3 gramos de una composición que contiene 99% en peso de aceite PAG y 1% en peso de farnesol. La mezcla resultante se pone en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero, y cobre, y se sella luego el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas. Después de dicho tiempo se retira el tubo y se observa.

35

A simple vista, la mezcla es monofásica, lo que indica que el refrigerante se ha mantenido miscible durante el periodo y soluble en el aceite PAG. Adicionalmente, el líquido contenido en el tubo es transparente, con un color amarillo claro. El recorte de acero aparece inalterado.

40

El tubo de vidrio se abre y se extrae el gas. El gas se examina por cromatografía de gases respecto a la presencia de trifluorometano (HFC-23), que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es 0,16% en peso.

45

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra una composición estabilizada de la presente invención que comprende CF3I, aceite PAG, y geraniol.

50

Una mezcla (1,6 gramos) de trifluoroyodometano (25% en peso) y HFO-1234yf (75% en peso) se añade a 3 gramos de una composición que contiene 99% en peso de aceite PAG y 1% en peso de geraniol. La mezcla resultante se pone en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero, y cobre, y se sella luego el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas. Después de dicho tiempo se retira el tubo y se observa.

55

A simple vista, la mezcla es monofásica, lo que indica que el refrigerante se ha mantenido miscible durante el periodo y soluble en el aceite PAG. Además, el líquido contenido en el tubo es transparente, con un color amarillo claro. El recorte de acero aparece inalterado.

60

El tubo de vidrio se abre y se extrae el gas. El gas se examina por cromatografía de gases respecto a la presencia de trifluorometano (HFC-23), que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es 0,14% en peso.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra una composición estabilizada de la presente invención que comprende CF3I, lubricante de polialquilen-glicol, y mirceno con un trifenilfosfito (DP213- disponible de Dover Chemical) como aditivos en el aceite. Cada aditivo estaba presente a 0,5% en peso en el aceite.

Una mezcla de trifluoroyodometano (aproximadamente 9% en peso) y HFO-1234yf (aproximadamente 91% en peso) (1,6 gramos) se añadió a 3 gramos en una composición que contenía 99% en peso de un lubricante de polialquilen-glicol (disponible comercialmente como Motorcraft PAG Refrigerant Compressor Oil) y 1% en peso de aditivo como se describe en el párrafo anterior. La mezcla resultante se introduce en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero, y cobre, y se sella luego el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas. Después de dicho tiempo se retira el tubo y se observa.

A simple vista, la mezcla es monofásica, lo que indica que el compuesto de yodocarbono se mantiene miscible durante este periodo y soluble en el aceite PAG. Además, el líquido contenido en el tubo es transparente, con un color amarillo claro. El recorte de acero aparece inalterado.

El tubo de vidrio se abre y se extrae el gas. El gas se examina por cromatografía de gases respecto a la presencia de HFC-23, que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es aproximadamente 0,2% en peso.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra una composición estabilizada de la presente invención que comprende CF3I y lubricante de polialquilen-glicol, y un estabilizador constituido por mirceno.

Se añade trifluoroyodometano (1,6 gramos) a 3 gramos del lubricante de polialquilen-glicol que contiene mirceno, estando presente el mirceno sobre la base de 1% en peso basado en el peso total del lubricante. La mezcla resultante se introduce en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero, y cobre y se sella el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas. Después de dicho tiempo se retira el tubo y se observa.

A simple vista, la mezcla es monofásica, lo que indica que el refrigerante es miscible y soluble en el aceite PAG. Además, el líquido contenido en el tubo es transparente, con un color amarillo claro. El recorte de acero aparece inalterado.

El tubo de vidrio se abre y se extrae el gas. El gas se examina por cromatografía de gases respecto a la presencia de trifluorometano (HFC-23), que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es 0,23% en peso.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra que el nivel de descomposición de CF3I en aceite mineral se reduce espectacularmente por la combinación de los aditivos mirceno y Doverfos DP 213.

Una mezcla (1,6 gramos) de trifluoroyodometano (25% en peso) y HFO-1234yf (75% en peso) se añade a 3 gramos de aceite mineral. El aceite mineral contenía 0,5% en peso de mirceno y 0,5% en peso de Doverfos DP-213. La mezcla resultante se pone en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero, y cobre, y se sella luego el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas. Después de dicho tiempo se retira el tubo.

Se abrió el tubo de vidrio y se extrajo el gas. El gas se examinó por cromatografía de gases respecto a la presencia de trifluorometano (HFC-23), que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es 0,08% en peso. Este experimento se repite y el resultado es 0,08% en peso de HFC-23.

Ejemplo Comparativo 1

Una mezcla de trifluoroyodometano (aproximadamente 9% en peso) y HFO-1234yf (aproximadamente 91% en peso) (1,6 gramos) se añadió a 3 gramos de una composición que contenía 99% en peso de un lubricante de polialquilen-glicol (disponible comercialmente como Motorcraft PAG Refrigerant Compressor Oil). No se utiliza ningún aditivo estabilizador. La mezcla resultante se introduce en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero, y cobre, y se sella luego el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas. Después de dicho tiempo se retira el tubo y se observa.

A simple vista, la mixtura es monofásica, lo que indica que la composición del refrigerante durante este periodo se ha mantenido miscible y soluble en el aceite mineral. Después de la exposición, los recortes metálicos están decolorados y el color del lubricante es pardo oscuro.

- 5 Se abre el tubo de vidrio y se extrae el gas. El gas se examina por cromatografía de gases respecto a la presencia de HFC-23 que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es aproximadamente 1,0% en peso.

Ejemplo Comparativo 2

- 10 Una mixtura (1,6 gramos) de trifluoroyodometano (25% en peso) y HFO-1234yf (75% en peso) se añade a 3 gramos de aceite mineral. La mixtura resultante se introduce en un tubo de vidrio con recortes metálicos de aluminio, acero, y cobre, y se sella luego el tubo. El tubo de vidrio sellado se introduce en un horno a 300°F (149°C) durante dos semanas.

- 15 Se abrió el tubo de vidrio después de la exposición de dos semanas y se extrajo el gas. El gas se examinó por cromatografía de gases respecto a la presencia de trifluorometano (HFC-23), que es un producto de descomposición del aceite que reacciona con el trifluoroyoduro. El nivel de HFC-23 encontrado es 0,76% en peso. Se repite el experimento y el resultado es 1,51% en peso de HFC-23.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de transmisión de calor que comprende:
 - (a) al menos un yodocarbono; y
 - (b) al menos un compuesto basado en dieno, en el cual dicho producto basado en dieno es un dieno C3-C5 o un compuesto que puede formarse por reacción que implica un dieno C3-C5.
2. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 1, en la cual dicho al menos un yodocarbono comprende al menos un yodofluorocarbono.
3. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 2, en la cual dicho al menos un yodofluorocarbono comprende al menos un yodofluorocarbono C1-C3.
4. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 3, en la cual dicho al menos un yodofluorocarbono C1-C3 comprende CF3I.
5. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 4, en la cual dicho al menos un yodofluorocarbono C1-C3 está constituido esencialmente por CF3I.
6. Una composición de transmisión de calor de la reivindicación 1, en la cual dicho al menos un compuesto basado en dieno comprende al menos un isopreno.
7. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 1 en la cual dicho al menos un compuesto basado en dieno comprende al menos propadieno.
8. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 1, en el cual dicho al menos un compuesto basado en dieno comprende al menos un terpeno.
9. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 8, en la cual dicho terpeno es mirceno.
10. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 8 en la cual dicho terpeno es farnesol.
11. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 8 en la cual dicho terpeno es geraniol.
12. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 1 en la cual dicho al menos un compuesto basado en dieno está presente en la composición en una cantidad que va desde aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 30% en peso de la composición.
13. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente al menos un compuesto refrigerante distinto de yodocarbono.
14. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 13, en la cual dicho al menos un compuesto refrigerante distinto de yodocarbono comprende al menos un hidrofluoroalqueno.
15. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 14, en la cual dicho al menos un hidrofluoroalqueno comprende al menos un hidrofluoropropeno.
16. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 15, en la cual dicho al menos un hidrofluoropropeno comprende al menos un tetrafluoropropeno (HFO-1234).
17. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 13, en la cual dicho al menos un compuesto refrigerante distinto de yodocarbono comprende al menos un hidrofluorocarbono.
18. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 1 que tiene un potencial de calentamiento global no mayor que aproximadamente 100.
19. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente al menos un lubricante.
20. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 19 en la cual dicho lubricante se selecciona del grupo constituido por aceites minerales nafténicos, aceites minerales parafínicos, aceites éster, polialquilen-glicoles, polivinil-éteres, alquilbencenos, polialfaolefinas, y combinaciones de dos o más de éstos.

21. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 1, en la cual dicho al menos un yodocarbono comprende una proporción principal en peso de trifluoroyodometano.
- 5 22. Una composición que contiene yodocarbono estabilizada contra la descomposición de los enlaces carbono-yodo que comprende:
- (a) al menos un yodocarbono; y
- 10 (b) al menos una composición basada en dieno, en la cual dicho compuesto basado en dieno es un dieno C3-C5 o un compuesto que puede formarse por reacción que implica un dieno C3-C5.
23. Un método de transmisión de calor a o desde un fluido o cuerpo que comprende poner en contacto el fluido o cuerpo con una composición que comprende la composición de la reivindicación 22.
- 15 24. La composición de la reivindicación 22 que tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que aproximadamente 150.
- 20 25. La composición de la reivindicación 22 que tiene un Potencial de Agotamiento del Ozono (ODP) no mayor que aproximadamente 0,05.
26. La espuma de celdillas cerradas que comprende una formulación de espuma de polímero que incluye un agente de soplado que comprende la composición de la reivindicación 22.
- 25 27. Una composición de premezcla de espuma que comprende la composición de la reivindicación 22.
28. Un método de estabilización de una composición que comprende proporcionar una composición que contiene yodocarbono y poner en contacto dicha composición con un compuesto basado en dieno, en donde dicho compuesto basado en dieno es un dieno C3-C5 o un compuesto que puede formarse por reacción en la que está implicado un dieno C3-C5.