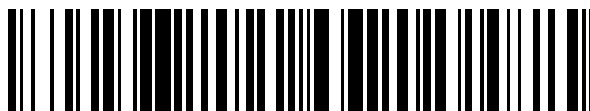


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 922**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2007** **E 11189771 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 2420546**

54 Título: **Estabilizantes de tereftalato para fluoroolefinas**

30 Prioridad:

01.09.2006 US 841947 P

01.09.2006 US 841977 P

01.09.2006 US 841839 P

01.09.2006 US 841882 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.09.2017

73 Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)

1007 Market Street

Wilmington DE 19801, US

72 Inventor/es:

LECK, THOMAS J.;

MINOR, BARBARA HAVILAND;

NAPPA, MARIO JOSEPH;

MOULI, NANDINI y

HOWELL, JON LEE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 632 922 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

Estabilizantes de tereftalato para fluoroolefinas

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención.

- 5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden al menos una fluoroolefina y un estabilizante, que comprenden al menos un tereftalato o una mixtura del mismo con ácido ascórbico o nitrometano. Las composiciones estabilizadas pueden ser útiles en sistemas de refrigeración como reemplazo de fluidos de trabajo existentes con mayor potencial de calentamiento global.

2. Descripción de Técnica relacionada.

- 10 Las nuevas regulaciones medioambientales sobre fluidos de trabajo han forzado a la industria de la refrigeración y del aire acondicionado a buscar nuevos fluidos de trabajo con bajo potencial de calentamiento global (PCG).

Se han estado buscado fluidos de trabajo de reemplazo que presenten bajo PCG, no presenten toxicidad, no sean inflamables, presenten un coste razonable y excelente realización de refrigeración.

- 15 Se han propuesto fluoroolefinas como fluidos de trabajo solas o en mixturas. Sin embargo, se ha observado que las fluoroolefinas pueden presentar degradación cuando se exponen a altas temperaturas o cuando se ponen en contacto con otros compuestos (por ej., humedad, oxígeno u otros compuestos con que pueden experimentar reacciones de condensación. Esta degradación puede tener lugar cuando las fluoroolefinas se usan como fluidos de trabajo en equipo de transferencia de calor (equipo de refrigeración o aire acondicionado, por ejemplo) o cuando se usan en alguna otra aplicación. Esta degradación puede tener lugar por cualquier diferente mecanismo. En un caso, 20 la degradación puede ser producida por inestabilidad de los compuestos a temperaturas extremas. El uso de estabilizantes se ha indicado como una posible vía para reducir esta causa de degradación - véase, por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. publicada N° 2006/033072. En otros casos, la degradación puede ser producida por oxidación en presencia de aire que se haya filtrado inadvertidamente al sistema. Cualquiera que sea la causa de dicha degradación, debido a la inestabilidad de las fluoroolefinas, puede no ser práctico incorporar estas 25 fluoroolefinas a los sistemas de refrigeración o aire acondicionado. Por lo tanto, para aprovechar los otros muchos atributos de las fluoroolefinas, se requieren medios para reducir la degradación.

Resumen de la invención

- 30 Para evitar la posible inestabilidad de las fluoroolefinas en los extremos de operación del sistema (especialmente a altas temperaturas), se ha encontrado que añadir compuestos específicos, es decir, al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo, o una mixtura de los mismos con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a las fluoroolefinas aumentará la estabilidad de las mismas en aplicaciones del sistema de refrigeración o aire acondicionado.

- 35 Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona una composición que comprende al menos una fluoroolefina y una cantidad eficaz de un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano.

- 40 También se proporciona una composición que comprende al menos una fluoroolefina seleccionada del grupo que consiste en: HFC-1225ye, HFC-1234yf, HFC-1234ze y HFC-1243zf y una cantidad eficaz de estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano y al menos una amina.

- También se proporciona un método para estabilizar una composición que comprende al menos una fluoroolefina, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.

- 45 También se proporciona un método para reducir la degradación de una composición que comprende al menos una fluoroolefina, en el que dicha degradación se produce por la presencia de aire inadvertido en un sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a la composición que comprende al 50 menos una fluoroolefina.

También se proporciona un método para reducir la reacción con oxígeno para una composición que comprende al menos una fluoroolefina, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a la composición que comprende al menos una

fluoroolefina.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición que comprende al menos una fluoroolefina y una cantidad eficaz de un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano.

Estas composiciones presentan una variedad de utilidades en fluidos de trabajo, que incluyen agentes formadores de burbujas, disolventes, propelentes de aerosol, extintores, agentes de esterilización o medios de transferencia de calor (tales como fluidos de transferencia de calor y refrigerantes para uso en sistemas de refrigeración, refrigeradores, sistemas de aire acondicionado, bombas de calor, enfriadores y similares), por nombrar algunos.

Un agente formador de burbujas es una composición volátil que expande una matriz polimérica para formar una estructura celular.

Un disolvente es un fluido que retira suciedad de un sustrato o deposita un material sobre un sustrato o transporta un material.

Un propelente de aerosol es una composición volátil de uno o más componentes que ejerce una presión mayor que una atmósfera para expulsar un material de un envase.

Un extintor es una composición volátil que extingue o apaga una llama.

Un agente de esterilización es un fluido biocida volátil o mezcla que contiene un fluido biocida volátil que destruye un material biológicamente activo o similar.

Un medio de transferencia de calor (también referido en la presente memoria como un fluido de transferencia de calor, una composición de transferencia de calor o una composición de fluido de transferencia de calor) es un fluido de trabajo usado para transportar calor de una fuente de calor a un sumidero de calor.

Un refrigerante es un compuesto o mixtura de compuestos que actúa como un fluido de transferencia de calor en un ciclo en el que el fluido experimenta un cambio de fase de un líquido a un gas y vuelta.

El término fluoroolefinas, como se usa en la presente memoria, describe compuestos que comprenden átomos de carbono, átomos de flúor y opcionalmente átomos de hidrógeno. En una realización, las fluoroolefinas usadas en las composiciones de la presente invención comprenden compuestos con 2 a 12 átomos de carbono. En otra realización, las fluoroolefinas comprenden compuestos con 3 a 10 átomos de carbono y en otra realización más, las fluoroolefinas comprenden compuestos con 3 a 7 átomos de carbono. Fluoroolefinas representativas incluyen, pero no se limitan a, todos los compuestos como se enumeran en la Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3.

Una realización de la presente invención proporciona fluoroolefinas con la fórmula E- o Z-R¹CH=CHR² (Fórmula I), en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆. Ejemplos de grupos R¹ y R² incluyen, pero no se limitan a, CF₃, C₂F₅, CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)₂, CF₂CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)CF₂CF₃, CF₂CF(CF₃)₂, C(CF₃)₃, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, CF₂CF₂CF(CF₃)₂, C(CF₃)₂C₂F₅, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)CF₂CF₂C₂F₅ y C(CF₃)₂CF₂C₂F₅. En una realización, las fluoroolefinas de Fórmula I presentan al menos aproximadamente 4 átomos de carbono en la molécula. En otra realización, las fluoroolefinas de Fórmula I presentan al menos aproximadamente 5 átomos de carbono en la molécula. Compuestos de Fórmula I no limitantes, ejemplares, se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

Código	Estructura	Nombre químico
F11E	CF ₃ CH=CHCF ₃	1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno
F12E	CF ₃ CH=CHC ₂ F ₅	1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno
F13E	CF ₃ CH=CHCF ₂ C ₂ F ₅	1,1,1,4,4,5,5,8,6,6-decafluorohex-2-eno
F13iE	CF ₃ CH=CHCF(CF ₃) ₂	1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno
F22E	C ₂ F ₅ CH=CHC ₂ F ₅	1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,6-decafluorohex-3-eno
F14E	CF ₃ CH=CH(CF ₂) ₃ CF ₃	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-2-eno
F14iE	CF ₃ CH=CHCF ₂ CF(CF ₃) ₂	1,1,1,4,4,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-2-eno
F14sE	CF ₃ CH=CHCF(CF ₃)-C ₂ F ₆	1,1,1,4,5,5,6,6,6-nonfluoro-4-(trifluorometil)hex-2-eno
F14tE	CF ₃ CH=CHC(CF ₃) ₃	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4,4-bis(trifluorometil)pent-2-eno

Código	Estructura	Nombre químico
F23E	$C_2F_5CH=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-3-eno
F23iE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-3-eno
F15E	$CF_3CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,5,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-2-eno
F15iE	$CF_3CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,5,5,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-2-eno
F15tE	$CF_3CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,5,5,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hex-2-eno
F24E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-3-eno
F24iE	$C_2F_5CH=CHCF_2CF-(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-3-eno
F24sE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)-C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-5-(trifluorometil)hept-3-eno
F24tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_3$	1,1,1,2,2,6,6,6-octafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno
F33E	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-4-eno
F3i3iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,6,6,6-octafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno
F33iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-2-(trifluorometil)hept-3-eno
F16E	$CF_3CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-2-eno
F16sE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-4-(trifluorometil)hept-2-eno
F16tE	$CF_3CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hept-2-eno
F25E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-3-eno
F25iE	$C_2F_5CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-3-eno
F25tE	$C_2F_5CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F34E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-4-eno
F34iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-4-eno
F34sE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_6$	1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-6-(trifluorometil)oct-4-eno
F34tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,2-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-2(trifluorometil)oct-3-eno
F3i4iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,7,7,7-decafluoro-2,6-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4sE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,2,6,6,6-heptafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)hex-3-eno
F26E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-3-eno
F26sE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-5-(trifluorometil)non-3-eno
F26tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-5,5-bis(trifluorometil)oct-3-eno

Código	Estructura	Nombre químico
F35E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-4-eno
F35iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-8-(trifluorometil)non-4-eno
F35tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-dodecafluoro-6,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F3i5E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-3-eno
F3i5iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-1,7-bis(trifluorometil)oct-3-eno
F3i5tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F44E	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-5-eno
F44iE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-4-eno
F44sE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-3-(trifluorometil)non-4-eno
F44tE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,2,-bis(trifluorometil)oct-3-eno
F4i4iE	$(CF_3)_2CFCH_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4i4sE	$(CF_3)_2CFCH_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4i4tE	$(CF_3)_2CFCH_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,6-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F4s4sE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-3,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4s4tE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,5-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F4t4tE	$(CF_3)_3CCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,2,5,5-tetraquis(trifluorometil)hex-3-eno

Los compuestos de Fórmula I se pueden preparar poniendo en contacto un yoduro de perfluoroalquilo de la fórmula R^1I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de la fórmula $R^2CH=CH_2$ para formar un trihidroyodoperfluoroalcano de la fórmula $R^1CH_2CHIR^2$. Este trihidroyodoperfluoroalcano puede ser entonces deshidroyodado para formar $R^1CH=CHR^2$. Alternativamente, la olefina $R^1CH=CHR^2$ se puede preparar por deshidroyodación de un trihidroyodoperfluoroalcano de la fórmula $R^1CHICH_2R^2$ formado a su vez haciendo reaccionar un yoduro de perfluoroalquilo de la fórmula R^2I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de la fórmula $R^1CH=CH_2$.

La puesta en contacto de un yoduro de perfluoroalquilo con una perfluoroalquiltrihidroolefina puede tener lugar en modo discontinuo combinando los agentes reaccionantes en un recipiente de reacción adecuado capaz de operar con la presión autógena de los agentes reaccionantes y productos a la temperatura de reacción. Los recipientes de reacción adecuados incluyen fabricados de aceros inoxidables, en particular del tipo austenítico y las aleaciones de alto contenido en níquel conocidas tales como las aleaciones níquel-cobre Monel®, aleaciones a base de níquel Hastelloy® y aleaciones níquel-cromo Inconel®.

Alternativamente, la reacción puede ser conducida en modo semi-discontinuo, en la que el agente reaccionante de perfluoroalquiltrihidroolefina se añade al agente reaccionante de yoduro de perfluoroalquilo mediante un aparato de adición adecuado tal como una bomba a la temperatura de reacción.

La relación de yoduro de perfluoroalquilo a perfluoroalquiltrihidroolefina debería estar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:9, preferiblemente de aproximadamente 1,5:1 a 2,5:1. Relaciones menores que 1,5:1 tienden a dar como resultado grandes cantidades del aducto 2:1 como se indica por Jeanneaux, et. al. en Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 4, páginas 261-270 (1.974).

Las temperaturas preferidas para poner en contacto dicho yoduro de perfluoroalquilo con dicha perfluoroalquiltrihidroolefina están preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 150°C a 300°C, preferiblemente de aproximadamente 170°C a aproximadamente 250°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C. Los tiempos de contacto adecuados para la reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina son de aproximadamente 0,5 horas a 18 horas, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 horas.

El trihidroyodoperfluoroalcano preparado por reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina puede usarse directamente en la etapa de deshidroyodación o preferiblemente puede recuperarse y purificarse por destilación previa a la etapa de deshidroyodación.

La etapa de deshidroyodación se lleva a cabo poniendo en contacto el trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia alcalina. Las sustancias alcalinas adecuadas incluyen hidróxidos de metal alcalino (por ej., hidróxido de sodio o hidróxido de potasio), óxido de metal alcalino (por ejemplo, óxido de sodio), hidróxidos de metal alcalino-térreo (por ej., hidróxido de calcio), óxidos de metal alcalino-térreo (por ej., óxido de calcio), alcóxidos de metal alcalino (por ej., metóxido de sodio o etóxido de sodio), amoníaco acuoso, amida sódica o mixturas de sustancias alcalinas tales como cal sodada. Sustancias alcalinas preferidas son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Dicha puesta en contacto del trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia alcalina puede tener lugar en la fase líquida preferiblemente en presencia de un disolvente capaz de disolver al menos una porción de los dos agentes reaccionantes. Los disolventes adecuados para la etapa de deshidroyodación incluyen uno o más disolventes orgánicos polares tales como alcoholes (por ej., metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y butanol terciario), nitrilos (por ej., acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo o adiponitrilo), dimetilsulfóxido, N, N-dimetilformamida, N, N-dimetilacetamida o sulfolano. La elección de disolvente puede depender del punto de ebullición, producto y la facilidad de separación de trazas del disolvente del producto durante la purificación. Típicamente, el etanol o isopropanol son buenos disolventes para la reacción.

Típicamente, la reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo por adición de uno de los agentes reaccionantes (la sustancia alcalina o el trihidroyodoperfluoroalcano) al otro agente reaccionante en un recipiente de reacción adecuado. Dicha reacción puede fabricarse de vidrio, cerámica o metal y se agita preferiblemente con un impulsor o mecanismo de agitación.

Las temperaturas adecuadas para la reacción de deshidroyodación son de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C. La reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a presión reducida o elevada. Cabe destacar las reacciones de deshidroyodación en las que el compuesto de Fórmula I es separado por destilación del recipiente de reacción a medida que se forma.

Alternativamente, la reacción de deshidroyodación puede conducirse poniendo en contacto una disolución acuosa de dicha sustancia alcalina con una disolución del trihidroyodoperfluoroalcano en uno o más disolventes orgánicos de menor polaridad tal como un alcano (por ej., hexano, heptano u octano), hidrocarburo aromático (por ej., tolueno), hidrocarburo halogenado (por ej., cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o percloroetileno) o éter (por ej., dietil éter, metil terc-butil éter, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, diglimer o tetraglimer) en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores de transferencia de fase adecuados incluyen haluros de amonio cuaternario (por ej., bromuro de tetrabutilamonio, hidrosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de trietil bencilamonio, cloruro de dodecil trimetilamonio y cloruro de tricapriliil metilamonio), haluros de fosfonio cuaternarios (por ej., bromuro de trifetil metilfosfonio y cloruro de tetrafenilfosfonio) o compuestos de poliéter cíclicos conocidos en la técnica como éteres de corona (por ej., 18-corona-6 y 15-corona-5).

Alternativamente, la reacción de deshidroyodación puede conducirse en ausencia de disolvente añadiendo el trihidroyodoperfluoroalcano a una sustancia alcalina sólida o líquida.

Los tiempos de reacción adecuados para las reacciones de deshidroyodación son de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente seis horas o más dependiendo de la solubilidad de los agentes reaccionantes. Típicamente, la reacción de deshidroyodación es rápida y requiere aproximadamente 30 minutos a aproximadamente tres horas para su terminación.

El compuesto de Fórmula I puede recuperarse de la mezcla de reacción de deshidroyodación por separación de fases después de adición de agua, por destilación o por una combinación de las mismas.

En otra realización de la presente invención, las fluoroolefinas comprenden fluoroolefinas cíclicas (ciclo-[CX=CY(CZW)_n] (Fórmula II), en la que X, Y, Z y W se seleccionan independientemente de H y F y n es un número entero de 2 a 5). En una realización, las fluoroolefinas de (Fórmula II), presentan al menos aproximadamente 3 átomos de carbono en la molécula. En otra realización, las fluoroolefinas de Fórmula II presentan al menos aproximadamente 4 átomos de carbono en la molécula. En otra realización más, las fluoroolefinas de Fórmula II presentan al menos aproximadamente 5 átomos de carbono en la molécula. Se enumeran fluoroolefinas cíclicas representativas de Fórmula II en la Tabla 2.

TABLA 2

Fluoroolefinas cíclicas	Estructura	Nombre químico
FC-C1316cc	ciclo-CF ₂ CF ₂ CF=CF-	1,2,3,3,4,4-hexafluorociclobuteno
HFC-C1334cc	ciclo-CF ₂ CF ₂ CH=CH-	3,3,4,4-tetrafluorociclobuteno
HFC-C1436	ciclo-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CH=CH-	3,3,4,4,5,5,-hexafluorociclopenteno
FC-C1418y	ciclo-CF ₂ CF=CFCF ₂ CF ₂ -	1,2,3,3,4,4,5,5-octafluorociclopenteno
FC-C151-10y	ciclo-CF ₂ CF=CFCF ₂ CF ₂ CF ₂ -	1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorociclohexeno

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un único compuesto de Fórmula I o Fórmula II, por ejemplo, uno de los compuestos en la Tabla 1 o Tabla 2 o pueden comprender una combinación de compuestos de Fórmula I o Fórmula II.

- 5 En otra realización, las fluoroolefinas pueden comprender los compuestos enumerados en la Tabla 3.

TABLA 3:

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1225ye	CF ₃ CF=CHF	1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1225zc	CF ₃ CH=CF ₂	1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1225yc	CHF ₂ CF=CF ₂	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1234ye	CHF ₂ CF=CHF	1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234ze	CF ₃ CH=CHF	1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234yc	CH ₂ FCF=CF ₂	1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234zc	CHF ₂ CH=CF ₂	1,1,3,3-tetrafluoro-9-propeno
HFC-1243yf	CHF ₂ CF=CH ₂	2,3,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243zf	CF ₃ CH=CH ₂	3,3,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243yc	CH ₃ CF=CF ₂	1,1,2-trifluoro-1-propeno
HFC-1243zc	CH ₂ FCH=CF ₂	1,1,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243ye	CH ₂ FCF=CHF	1,2,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243ze	CHF ₂ CH=CHF	1,3,3-trifluoro-1-propeno
FC-1318my	CF ₃ CF=CFCF ₃	1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno
FC-1318cy	CF ₃ CF ₂ CF=CF ₂	1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno
HFC-1327my	CF ₃ CF=CHCF ₃	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno
HFC-9 327ye	CHF=CFCF ₂ CF ₃	1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327py	CHF ₂ CF=CFCF ₃	1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno
HFC-1327et	(CF ₃) ₂ C=CHF	1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno
HFC-1327cz	CF ₂ =CHCF ₂ CF ₃	1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327cye	CF ₂ =CFCHFCF ₃	1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-7-buteno
HFC-1327cyc	CF ₂ =CFCF ₂ CHF ₂	1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1336yf	CF ₃ CF ₂ CF=CH ₂	2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336ze	CHF=CHCF ₂ CF ₃	1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336eye	CHF=CFCF ₂ CF ₃	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336eyc	CHF=CFCF ₂ CHF ₂	1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1336pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336qy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336pz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$	1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336qc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336pe	$\text{CF}_2=\text{CFCHFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336ft	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno
HFC-1345qz	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$	1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345mzz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345sy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,9,1,2,3-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345fyc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345pyz	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$	1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345cyc	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345pyy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345eyc	$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,2,3,3,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345ctm	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno
HFC-1345ftp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$	2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propeno
HFC1345fye	$\text{CH}_2=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$	2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eyf	$\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eze	$\text{CHF}=\text{CHCHF}_2\text{CF}_3$	1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345ezc	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	1,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eye	$\text{CHF}=\text{CFCHFCHF}_2$	1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1354fzc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno
HFC-1354ctp	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno
HFC-1354etm	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno
HFC-1354tftp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$	2-(difluorometil)-3,3-difluoro-1-propeno
HFC-1354my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$	1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno
HFC-1354mzy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno
FC-141-10myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno
FC-141-10cy	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno
HFC-1429mzt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1429myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429czc	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429cycc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1429myyc	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429myye	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429eyym	$\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1429cyzm	$\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1429mzt	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1429czym	$\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438fy	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno
HFC-1438eycc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno
HFC-1438ftmc	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438czzm	$\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438ezym	$\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438ctmf	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447fzy	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$	3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447fycc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447czcf	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447mytm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno
HFC-1447fyz	$\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447ezz	$\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447qzt	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1447syt	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1456szt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	3-(trifluorometil)-4,4,4-trifluoro-2-buteno
NFC-1456szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno
HFC-1456mstz	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno
HFC-1456fzce	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$	3,3,4,5,6,5-hexafluoro-1-penteno
HFC-1456ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
FC-151-12c	$\text{CF}_5(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-1-hexeno (o perfluoro-1-hexeno)
FC-151-12mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno (o perfluoro-3-hexeno)
FC-151-12mmtt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno
FC-151-12mmzz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-152-11mmtz	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-152-11mmyyz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
PFBE (o HFC-1549fz)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno (o perfluorobutiletileno)
HFC-1549fztmm	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1549mmtts	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1549fycz	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno
HFC-1549myts	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1549mzzz	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-1558szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno
HFC-1558fzccc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-2-hexeno
HFC-1558mmtzc	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-1558ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno
HFC-1567fts	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno
HFC-1567szz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno
HFC-1567fzfc	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno
HFC-1567sfyy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno
HFC-1567fzfy	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno
HFC-1567myzzm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno
HFC-1567mmtyf	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
FC-161-14myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno
FC-161-14mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno
HFC-162-13mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno
HFC-162-13myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,4,4,5,6,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno
HFC-162-13mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno
HFC-162-13mcyz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno
PEVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$	pentafluoroetil trifluorovinil éter
PMVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$	trifluorometil trifluorovinil éter

Los compuestos enumerados en la Tabla 2 y la Tabla 3 están comercialmente disponibles o se pueden preparar por procedimientos conocidos en la técnica o como se describe en la presente memoria.

- 5 Se puede preparar 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno a partir de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$) por deshidrofluoración sobre KOH sólido en la fase vapor a temperatura ambiente. La síntesis de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano se describe en la patente de EE.UU. 6.066.768. Se puede preparar 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno a partir de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60°C. La síntesis de 1,1,1,4,4-hexafluoro-2-yodobutano puede llevarse a cabo por reacción de yoduro de perfluorometilo (CF_3I) y 3,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) a aproximadamente 200°C a presión autógena durante aproximadamente 8 horas.
- 10 Se puede preparar 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropentano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) usando KOH sólido o por un catalizador de carbono a 200-300°C. Se puede preparar 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropentano por hidrogenación de 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).
- Se puede preparar 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3,4-heptafluorobutano ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHFCF}_3$) usando KOH sólido.
- 15 Se puede preparar 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,4,4-heptafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) usando KOH sólido.
- Se puede preparar 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4,4-heptafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) usando KOH sólido.
- 20 Se puede preparar 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3-hexafluorobutano ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) usando KOH sólido.
- Se puede preparar 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4-hexafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$) usando KOH sólido.
- Se puede preparar 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$) con KOH acuoso a 120°C.

Se puede preparar 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno a partir de $(\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)$ por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60°C. La síntesis de 4-yodo-1,1,1,2,2,5,5,5-octafluoropentano puede llevarse a cabo por reacción de yoduro de perfluoroetilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) y 3,3,3-trifluoropropeno a aproximadamente 200°C a presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

5 Se puede preparar 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno a partir de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-yodohexano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60°C. La síntesis de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-yodohexano puede llevarse a cabo por reacción de yoduro de perfluoroetilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) y 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) a aproximadamente 200°C a presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

10 Se puede preparar 1,1,1,4,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno por la deshidrofluoración de 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-yodo-2-(trifluorometil)-pentano ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$) con KOH en isopropanol. Se prepara $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ a partir de la reacción de $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ con $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ a alta temperatura, tal como aproximadamente 200°C.

15 Se puede preparar 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno por la reacción de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) con tetrafluoroetileno ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) y pentafluoruro de antimonio (SbF_5).

Se puede preparar 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno por deshidrofluoración de 1,1,2,2,3,3-hexafluorobutano por alúmina fluorada a temperatura elevada.

Se puede preparar 2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno por deshidrofluoración de 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentano sobre KOH sólido.

20 Se puede preparar 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno por deshidrofluoración de 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentano por alúmina fluorada a temperatura elevada.

Muchos de los compuestos de Fórmula I, Fórmula II, Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3 existen como diferentes isómeros configuracionales o estereoisómeros. Cuando no se designa el isómero específico, se pretende que la presente invención incluya todos los isómeros configuracionales únicos, estereoisómeros únicos o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, F11 E significa que representa el isómero E, el isómero Z o cualquier combinación o mixtura de los dos isómeros en cualquier relación. Como otro ejemplo, HFC-1225ye se destina a representar el isómero E, el isómero Z o cualquier combinación o mixtura de los dos isómeros en cualquier relación.

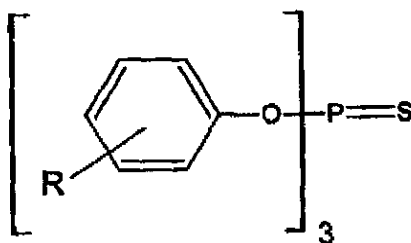
En una realización, la presente invención proporciona una composición que comprende al menos una fluoroolefina y un estabilizante que comprende una cantidad eficaz de un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo (nº reg. CAS [13486-19-0]) y tereftalato de difenilo (nº reg. CAS [1539-04-4]) y mezclas de los tereftalatos anteriores.

En otra realización, el estabilizante puede comprender adicionalmente nitrometano (CH_3NO_2 , nº reg. CAS [75-52-5]) y/o ácido ascórbico (nº reg. CAS [50-81-7]).

En otra realización, la presente invención proporciona composiciones que comprenden al menos una fluoroolefina y un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, combinado con al menos un estabilizante adicional que comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: fenoles, tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos, fosfitos, terpenos, terpenoides, fullerenos, aril alquil éteres, perfluoropoliéteres funcionalizados, compuestos aromáticos polioxialquilados, compuestos aromáticos alquilados, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, tioles, tioéteres, aminas, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo y mezclas de los mismos.

En una realización, los estabilizantes adicionales comprenden al menos un tiofosfato. Los estabilizantes de tiofosfato de la presente invención son compuestos procedentes de ácidos fosfóricos por sustitución por azufre divalente de uno o más átomos de oxígeno. Estos pueden ser monotiofosfatos, ditiofosfatos o tiofosfatos de orden superior. Un ditiofosfato representativo está comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals de Basel, Suiza (de ahora en adelante "Ciba") con la marca registrada Irgalube® 63. En otra realización, los tiofosfatos incluyen ésteres de dialquiltiofosfato. Un estabilizante de éster de dialquiltiofosfato representativo está comercialmente disponible de Ciba con la marca registrada Irgalube® 353.

En una realización, los estabilizantes adicionales comprenden al menos un trifenilfosforotionato butilado. Los estabilizantes de trifenilfosforotionato butilado de la presente invención son como se representa por la Fórmula A.



Fórmula A

Un ejemplo de un trifenilfosforotionato butilado, en el que cada R se selecciona independientemente de H o terc-butilo, está comercialmente disponible de Ciba con la marca registrada Irgalube® 232.

- 5 En una realización, los estabilizantes adicionales comprenden al menos un organofosfato. Los estabilizantes de organofosfato adecuados para uso como un estabilizante según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, aminofosfatos, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, fosfatos de alquil-arilo mixtos (alquildiarilo, dialquilarilo o arilo alquilado), fosfatos de triarilo alquilados y fosfatos cíclicos y mixturas de los mismos. Un aminofosfato representativo está comercialmente disponible en Ciba con la marca registrada Irgalube® 349. Fosfatos de trialquilo representativos incluyen: fosfato de trimetilo ((CH₃)₃PO₄, n° reg. CAS 512-56-1); fosfato de trietilo ((CH₃CH₂)₃PO₄, n° reg. CAS 78-40-0); fosfato de tributilo ((C₄H₉)₃PO₄, n° reg. CAS 126-73-8); fosfato de trioctilo ((C₈H₁₇)₃PO₄, n° reg. CAS 1806-54-8) y fosfato de tri(2-etil-hexilo) ((CH₃CH(C₂H₅)(CH₂)₄)₃PO₄, n° reg. CAS 78-42-2). Fosfatos de triarilo representativos incluyen: fosfato de trifenilo ((C₆H₅O)₃PO, n° reg. CAS 115-86-6); fosfato de tricresilo (TCP, (CH₃C₆H₄O)₃PO, n° reg. CAS 1330-78-5) y fosfato de trixileno ((CH₃)₂C₆H₃O)₃PO, n° reg. CAS 25155-23-1). Fosfatos de alquil-arilo mixtos representativos incluyen: fenilfosfato de isopropilfenilo (IPPP, (C₆H₅O)₂((CH₃)₂CHO)PO, n° reg. CAS 68782-95-6) y fenilfosfato de bis(t-butilfenilo) (TBPP, (C₆H₅O)₂((CH₃)₃C)PO, n° reg. CAS 65652-41-7). Dichos compuestos de fósforo. Todos los estabilizantes de organofosfato enumerados en este párrafo están disponibles en múltiples suministradores químicos tales como Aldrich (Milwaukee, Wisconsin); Alfa Aesar (Ward Hill, MA) o Akzo Nobel (Arnhem, Países Bajos). Los fosfatos de triarilo alquilados incluyen fosfatos de trifenilo butilados, fosfato de trifenilo terc-butilado, fosfatos de trifenilo isopropilados. Los fosfatos de triarilo alquilados comercialmente disponibles representativos incluyen un fosfato de trifenilo butilado, comercialmente disponible en Akzo Nobel (Arnhem, Países Bajos) con la marca registrada Syn-O-Ad® 8784; un fosfato de trifenilo terc-butilado comercialmente disponible en Great Lakes Chemical Corporation (GLCC, West Lafayette, IN) con la marca registrada Durad® 620 y fosfatos de trifenilo isopropilados, también comercialmente disponibles en GLCC con las marcas registradas Durad® 220 y 110.
- 25 En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un fosfito. Los estabilizantes de fosfito pueden proceder de fosfitos sustituidos, incluyendo fosfitos impedidos. En particular, los fosfitos impedidos son derivados de compuestos de fosfito de alquilo, arilo o alquilarilo. Los fosfitos impedidos incluyen fosfito de tris-(di-terc-butilfenilo), fosfito de di-n-octilo y difenilfosfato de isodecilo. El fosfito de tris-(di-terc-butilfenilo) se vende con la marca registrada Irgafos® 168, el fosfito de di-n-octilo se vende con la marca registrada Irgafos® OPH y el difenilfosfito de isodecilo se vende con la marca registrada Irgafos® DDPP, todos por Ciba.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un fenol. Los estabilizantes de fenol comprenden cualquier compuesto de fenol sustituido o no sustituido incluyendo fenoles que comprenden uno o más grupos sustituyentes alifáticos cíclicos, de cadena lineal o ramificada, sustituidos o no sustituidos, tales como, monofenoles alquilados incluyendo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; tocoferol y similares, hidroquinona e hidroquinonas alquiladas incluyendo t-butilhidroquinona, otros derivados de hidroquinona y similares, tiobifenil éteres hidroxilados, incluyendo 4,4'-tio-bis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol) y similares, alquilideno-bisfenoles incluyendo: 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butil-fenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); derivados de 2,2'- o 4,4'-bifenoldioles; 2, 2'-metilenbis(4-etil-6-terc-butil-fenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-butilidenbis(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-isopropilidenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenbis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'- o 4,4'-bifenoldioles incluyendo 2,2'-metilenbis(4-etil-6-terc-butilfenol); hidroxitolueno butilado (HTB), bisfenoles que comprenden heteroátomos incluyendo 2,6-di-terc-alfa-dimetil-amino-p-cresol, 4,4'-tiobis(6-terc-butil-m-cresol) y similares; acilaminofenoles; 2,6-di-terc-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuros incluyendo; sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencilo); sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo) y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los estabilizantes de fenol enumerados en este párrafo.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un terpeno. Los terpenos comprenden compuestos hidrocarbonados caracterizados por estructuras que contienen más de una unidad isopreno (2-metil-1,3-butadieno) repetida. Los terpenos representativos incluyen, pero no se limitan a, mirceno (2-metil-6-metil-enoocta-1,7-dieno), allocimeno, beta-ocimeno, terebreno, limoneno (en particular d-limoneno), retinal, pineno, mentol, geraniol, farnesol, fitol, Vitamina A, terpineno, delta-3-careno, terpinoleno, felandreno, fencheno, dipenteno y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los estabilizantes de terpeno enumerados en este párrafo. Los estabilizantes de terpeno están comercialmente disponibles o se pueden preparar por métodos

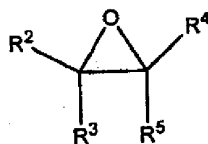
conocidos en la técnica o aislados de fuentes naturales.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un terpenoide. Los terpenoides comprenden productos naturales y compuestos relacionados caracterizados por estructuras que contienen más de una unidad isopreno repetida y normalmente contienen oxígeno. Terpenoides representativos incluyen carotenoides, tales como licopeno (nº reg. CAS [502-65-8]), betacaroteno (nº reg. CAS [7235-40-7]) y xantófilas, es decir, zeaxantina (nº reg. CAS [144-68-3]); retinoides, tales como hepaxantina (nº reg. CAS [512-39-0]) e isotretinoína (nº reg. CAS [4759-48-2]); abietano (nº reg. CAS [640-43-7]); ambrosano (nº reg. CAS [24749-18-6]); aristolano (nº reg. CAS [29786-49-6]); atisano (nº reg. CAS [24379-83-7]); beyerano (nº reg. CAS [2359-83-3]), bisabolano (nº reg. CAS [29799-19-7]); bornano (nº reg. CAS [464-15-3]); cariofiliano (nº reg. CAS [20479-00-9]); cedrano (nº reg. CAS [13567-54-9]); dammarano (nº reg. CAS [545-22-2]); drimano (nº reg. CAS [5951-58-6]); eremofilano (nº reg. CAS [3242-05-5]); eudesmano (nº reg. CAS [473-11-0]); fenchano (nº reg. CAS [6248-88-0]); gammacerano (nº reg. CAS [559-65-9]); germacrano (nº reg. CAS [645-10-3]); gibano (nº reg. CAS [6902-95-0]); grayanotoxano (nº reg. CAS [39907-73-8]); guaiano (nº reg. CAS [489-80-5]); himachalano (nº reg. CAS [20479-45-2]); hopano (nº reg. CAS [471-62-5]); humulano (nº reg. CAS [430-19-3]); kaurano (nº reg. CAS [1573-40-6]); labdano (nº reg. CAS [561-90-0]); lanostano (nº reg. CAS [474-20-4]); lupano (nº reg. CAS [464-99-3]); p-mentano (nº reg. CAS [99-82-1]); oleanano (nº reg. CAS [471-67-0]); ofiobolano (nº reg. CAS [20098-65-1]); picrasano (nº reg. CAS [35732-97-9]); pimarano (nº reg. CAS [30257-03-5]); pinano (nº reg. CAS [473-55-2]); podocarpano (nº reg. CAS [411-78-3]); protostano (nº reg. CAS [70050-78-1]); rosano (nº reg. CAS [6812-82-4]); taxano (nº reg. CAS [1605-68-1]); tujano (nº reg. CAS [471-12-5]); trichotecano (nº reg. CAS [24706-08-9]), ursano (nº reg. CAS [464-93-7]) y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los terpenoides enumerados en este párrafo. Los terpenoides de la presente invención están comercialmente disponibles o se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica o pueden aislarse de la fuente en que se encuentre de manera natural.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un fullereno. Los fullerenos comprenden jaulas de carbono cerradas que se unen como anillos de carbono hexagonales (benceno) enlazados entre sí parcialmente por pentágonos. La relación entre el número de vértices (a, átomos de carbono) y anillos (n) de carbono del hexágono (anillos del pentágono siempre número 12) es proporcionada por: $a = 2(n+10)$. Mientras que esta fórmula proporciona todas las estructuras teóricas, sólo serán estables las moléculas con relativamente baja tensión y distorsión. Fullerenos representativos incluyen, pero no se limitan a, Buckminsterfullereno (C₆₀ o "bucky ball", nº reg. CAS [99685-96-8]) y [5,6]fullereno-C₇₀ (C₇₀, nº reg. CAS [115383-22-7]), fullereno-C₇₆ (nº reg. CAS [135113-15-4]), fullereno-C₇₈ (nº reg. CAS [136316-32-0]) y fullereno-C₈₄ (nº reg. CAS [135113-16-5]) y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los estabilizantes de fullereno enumerados en este párrafo. Los fullerenos están comercialmente disponibles.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un epóxido. Los epóxidos comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: óxido de 1,2-propileno (nº reg. CAS [75-56-9]), óxido de 1,2-butileno (nº reg. CAS [106-88-7]), butilfenil glicidil éter, pentilfenil glicidil éter, hexilfenil glicidil éter, heptilfenil glicidil éter, octilfenil glicidil éter, nonilfenil glicidil éter, decilfenil glicidil éter, glicidil metilfenil éter, 1,4-glicidil fenil diéter, 4-metoxifenil glicidil éter, naftil glicidil éter, 1,4-diglicidil naftil diéter, butilfenil glicidil éter, n-butil glicidil éter, isobutil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, polipropilenglicol diglicidil éter y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los anteriores epóxidos enumerados en este párrafo.

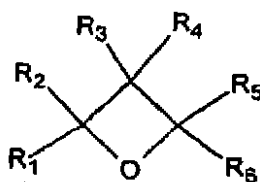
En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un epóxido fluorado. Los epóxidos fluorados comprenden compuestos como se representa por la Fórmula B, en la que cada uno de R² a R⁵ es H, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o fluoroalquilo de 1 a 6 átomos de carbono con la condición de que al menos uno de R² a R⁵ sea un grupo fluoroalquilo.



Fórmula B

Los estabilizantes de epóxido fluorado representativos incluyen, pero no se limitan a, trifluorometiloxirano y 1,1-bis(trifluorometil)oxirano y mezclas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los anteriores estabilizantes de epóxido fluorado. Dichos compuestos se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, por métodos descritos en, Journal of Fluorine Chemistry, volumen 24, páginas 93-104 (1.984), Journal of Organic Chemistry, volumen 56, páginas 3.187 a 3.189 (1.991) y Journal of Fluorine Chemistry, volumen 125, páginas 99-105 (2.004).

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un oxetano. Los estabilizantes de oxetano comprenden compuestos con uno o más grupos oxetano. Estos compuestos se representan por la Fórmula C, en la que R₁-R₆ son iguales o diferentes y pueden seleccionarse de: hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido.



Fórmula C

Los estabilizantes de oxetano representativos incluyen, pero no se limitan a, 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, tal como OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((fenoxi)metil)-oxetano, tal como OXT-211 (Toagosei Co., Ltd) y 3-etil-3-((2-etil-hexiloxi)metil)-oxetano, tal como OXT-212 (Toagosei Co., Ltd) y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los oxetanos enumerados en este párrafo.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un tiol. Los compuestos de tiol, también conocidos como mercaptanos o hidrosulfuros, comprenden análogos de azufre de los alcoholes que contienen grupo hidroxilo. Los estabilizantes de tiol representativos incluyen, pero no se limitan a, metanotiol (metilmercaptano), etanotiol (etilmercaptano), Coenzima A (n° reg. CAS [85-61-0]), ácido dimercaptosuccínico (DMSA, n° reg. CAS [2418-14-6]), mercaptano de pomelo ((R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propano-2-tiol, n° reg. CAS [83150-78-1]), cisteína ácido ((R)-2-amino-3-sulfonilpropanoico, n° reg. CAS [52-90-4]) y lipoamida (1,2-ditiolano-3-pentanamida, n° reg. CAS [940-69-2]) y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los tioles enumerados en este párrafo.

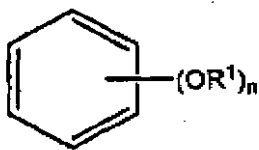
En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un tioéter. Los tioéteres incluyen, pero no se limitan a, fenilsulfuro de bencilo (n° reg. CAS [831-91-4]), sulfuro de difenilo (n° reg. CAS [139-66-2]), sulfuro de dibencilo, 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo, comercialmente disponible de Ciba con la marca registrada Irganox® PS 802 (Ciba) y 3,3'-tiopropionato de didodecilo, comercialmente disponible en Ciba con la marca registrada Irganox® PS 800 (Ciba) y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los tioéteres enumerados en este párrafo.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos una amina. En una realización, las aminas comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: trietilamina, tributilamina, diisopropilamina, triisopropilamina, triisobutilamina, p-fenilendiamina y difenilamina. En otra realización, los estabilizantes de amina comprenden dialquilaminas incluyendo (N-(1-metiletil)-2-propilamina, n° reg. CAS [108-18-9]). En otra realización, los estabilizantes de amina incluyen antioxidantes de amina impedidos. Los antioxidantes de amina impedidos incluyen aminas procedentes de compuestos de piperidina sustituida, en particular derivados de un compuesto de piperidilo, piperidinilo, piperazinona o alcóxipiperidinilo, alquil-sustituido. Los antioxidantes de amina impedida representativos incluyen: 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona; 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol; sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo) (n° reg. CAS [41556-26-7]); sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), tal como la amina impedida comercialmente disponible con la marca registrada Tinuvin® 770 por Ciba; succinato de poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidilo) (n° reg. CAS [65447-77-0]), tal como el comercialmente disponible con la marca registrada Tinuvin® 622LD de Ciba; parafenitenodiaminas alquiladas, tales como N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina o N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina e hidroxilaminas tales como aminas de sebo o N-metilbis(sebo hidrogenado-alquil)amina. Algunos otros antioxidantes de amina impedida incluyen el antioxidante de amina comercialmente disponible en Ciba con la marca registrada Tinuvin® 765 o comercialmente disponible en Mayzo, Inc. con la marca registrada BLS® 1944 y BLS® 1770. Las aminas también incluyen mezclas de cualquiera de las aminas enumeradas en este párrafo.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un alquilsilano. Los alquilsilanos incluyen, pero no se limitan a, bis(dimetilamino)metilsilano (DMAMS, n° reg. CAS [22705-33-5]), tris(trimetilsilil)silano (TTMSS, n° reg. CAS [1873-77-4]), viniltriethoxisilano (VTES, n° reg. CAS [78-08-0]) y viniltrimetoxisilano (VTMO, n° reg. CAS [2768-02-7]) y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los alquilsilanos enumerados en este párrafo.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos un sulfuro de arilo. Los sulfuros de arilo comprenden al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: fenilsulfuro de bencilo, sulfuro de difenilo y sulfuro de dibencilo y mezclas de cualquiera de los sulfuros de arilo anteriores.

En una realización, el estabilizante puede comprender al menos un aril alquil éter. Los estabilizantes de aril alquil éter comprenden compuestos como se representa por la Fórmula D, en la que n es 1, 2 ó 3 y R¹ es un grupo alquilo de 1 a 16 átomos de carbono.



Fórmula D

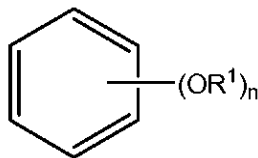
Los aril alquil éteres representativos incluyen, pero no se limitan a, anisol, 1,4-dimetoxibenceno, 1,4-dietoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los aril alquil éteres enumerados en el párrafo.

En otra realización, el estabilizante puede comprender al menos un compuesto aromático polioxialquilado. Los compuestos aromáticos polioxialquilados comprenden compuestos representados por la Fórmula D en la que el grupo R^1 es un grupo polioxialquilado que comprende al menos un resto $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

En otra realización, el estabilizante puede comprender al menos un compuesto aromático alquilado. Los compuestos aromáticos alquilados representativos que pueden usarse como estabilizantes adicionales según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, lubricantes de alquilbenceno, tanto ramificado como lineal, comercialmente disponibles con las marcas registradas Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® (alquilbencenos lineales) 500 de Shrieve Chemicals y HAB 22 (alquilbenceno ramificado) vendido por Nippon Oil.

En una realización, el estabilizante adicional comprende al menos un perfluoropoliéter funcionalizado. En particular, los perfluoropoliéteres funcionalizados comprenden fosfatos de arilo parcialmente esterificados que contienen perfluoropoliéter o perfluoroalquilo y que contienen fósforo, fosfonatos de arilo y sales de los mismos, que contienen (i) grupo de enlace de óxido de mono- o polialquilenos entre el fósforo y un grupo fluorocarbonado o (ii) grupo de no enlace entre el fósforo y el grupo fluorocarbonado como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.184.187 y las referencias en la presente memoria.

En otra realización, los estabilizantes de perfluoropoliéter funcionalizados pueden ser compuestos como se representa por la Fórmula D,



Fórmula D

que contiene una cadena lateral de perfluoroalquilo o perfluoropoliéter.

En otra realización, los estabilizantes de perfluoropoliéter funcionalizados pueden ser alcoholes alquílicos de perfluoropoliéter que comprenden un segmento de perfluoropoliéter y uno o más segmentos de alcoholes con una fórmula general, $-\text{CH}_2(\text{C}_q\text{H}_{2q})\text{OH}$, en la que $-\text{C}_q\text{H}_{2q}$ representa un radical alquilo lineal o ramificado, divalente, donde q es un número entero de 1 a aproximadamente 10, como se describe en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. N° 2006/0287559.

En otra realización, los estabilizantes de perfluoropoliéter funcionalizados de la presente invención pueden comprender composiciones de aril pnictogen sustituido con la estructura $[\text{R}_f^1-(\text{C}_t\text{R}_{(u+v)})]_m\text{E}(\text{O})_n(\text{C}_t\text{R}_{(u+v+1)}^{(3-m)})$, en la que R_f^1 es una cadena de fluoropoliéter con un peso fórmula que oscila de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000, comprende unidades repetitivas y se selecciona del grupo que consiste en:

(a) $\text{J-O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_c(\text{CFXO})_d\text{CFZ}-$;

(b) $\text{J}^1\text{-O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_e(\text{CF}_2\text{O})_f\text{CFZ}^1-$;

(c) $\text{J}^2\text{-O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_g\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$;

(d) $\text{J}^3\text{-O}-(\text{CQ}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O})_k\text{-CQ}_2\text{-CF}_2-$;

(e) $\text{J}^3\text{-O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_g(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CFXO})_i\text{-CFZ}-$;

(f) $\text{J}^4\text{-O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2-$ y

(h) combinaciones de dos o más de los mismos, en las que:

J es un grupo fluoroalquilo seleccionado del grupo que consiste en: CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , CF_2Cl , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$ y combinaciones de dos o más de los mismos;

c y d son números de manera que la relación de c:d oscile de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5;

X es F, CF_3 o combinaciones de los mismos;

5 Z es F, Cl o CF_3 ;

J^1 es un grupo fluoroalquilo seleccionado del grupo que consiste en: CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , CF_2Cl , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$ y combinaciones de dos o más de los mismos;

e y f son números de manera que la relación de e:f oscile de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5;

Z^1 es F o Cl;

10 J^2 es C_2F_5 , C_3F_7 o combinaciones de los mismos;

j es un número promedio de manera que el peso fórmula de R_f oscile de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;

J^3 se selecciona del grupo que consiste en CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 y combinaciones de dos o más de los mismos;

15 k es un número promedio de manera que el peso fórmula de R_f oscile de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;

cada Q es independientemente F, Cl o H;

g, h e i son números de manera que (g + h) oscile de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, la relación de i:(g + h) oscila de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5;

J^4 es CF_3 , C_2F_5 o combinaciones de los mismos;

20 r es un número promedio de manera que el peso fórmula de R_f oscile de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000 y

cada R y R^1 es independientemente H, un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, un halógeno, OR^3 , OH, SO_3M , NR^2_2 , R^3OH , $\text{R}^3\text{SO}_3\text{M}$, R^3NR^2_2 , R^3NO_2 , R^3CN , $\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$, $\text{C}(\text{O})\text{OM}$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ o $\text{C}(\text{O})\text{NR}^2_2$ o combinaciones de dos o más de los mismos;

en las que:

25 R^2 es independientemente H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ o combinaciones de dos o más de los mismos;

R^3 es un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y

M es hidrógeno o un metal, preferiblemente no aluminio;

t es igual a (6+u);

u es cualquier combinación de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16;

30 v es independientemente 2 ó 4;

n es 0 ó 1;

E es P, As o Sb y

35 m es mayor que aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3, siempre que, cuando E = P, m = 3,0 y t = 6, R no puede ser exclusivamente H o contiene F; como se describe en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. N° 2006/0293195.

En otra realización, los estabilizantes de perfluoropoliéter funcionalizados de la presente invención pueden comprender aril perfluoropoliéteres, que son aril perfluoropoliéteres monofuncionales con la fórmula de $R_f(Y)_a\text{-(C}_t\text{R}_{(u+v))}\text{-(O-C}_t\text{R}^1_{(u+v))}_b\text{-R}_1$ aril perfluoropoliéteres difuncionales con la fórmula de $R_f^1\text{-(Y)}_a\text{-(C}_t\text{R}_{(u+v))}\text{-(O-C}_t\text{R}^1_{(u+v))}_b\text{-R}_2$ o combinaciones de los mismos, en las que:

40 cada uno de R_f y R_f^1 presenta un peso fórmula de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;

R_f comprende unidades repetitivas seleccionadas del grupo que consiste en:

(a) $\text{J-O-(CF(CF}_3\text{))CF}_2\text{O)}_c\text{(CFXO)}_d\text{CFZ-}$,

- (b) $J^1-O-(CF_2CF_2O)_e(CF_2O)_fCFZ^1-$,
(c) $J^2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_jCF(CF_3)-$,
(d) $J^3-O-(CQ_2-CF_2CF_2O)_k-CQ_2-$,
(e) $J^3-O-(CF(CF_3)CF_2O)_g(CF_2CF_2O)_h(CFX-O)_r-CFZ-$,
5 (f) $J^4-O-(CF_2CF_2O)_kCF_2-$ y
(g) combinaciones de dos o más de los mismos y
donde
las unidades con fórmulas CF_2CF_2O y CF_2O están distribuidas de manera aleatoria a lo largo de la cadena;
J es CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , CF_2Cl , C_2F_4Cl , C_3F_6Cl o combinaciones de dos o más de los mismos;
10 c y d son números de manera que la relación c/d oscile de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5;
X es -F, $-CF_3$ o combinaciones de los mismos;
Z es -F, -Cl o $-CF_3$;
 Z^1 es -F o -Cl,
 J^1 es CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , CF_2Cl , C_2F_4Cl o combinaciones de dos o más de los mismos;
15 e y f son números de manera que la relación e/f oscile de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5;
 J^2 es $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ o combinaciones de los mismos;
j es un número promedio de manera que el peso fórmula de R_f oscile de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;
 J^3 es CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 o combinaciones de dos o más de los mismos;
20 k es un número promedio de manera que el peso fórmula de R_f oscile de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;
cada Q es independientemente -F, -Cl o -H;
g, h e i son números de manera que (g + h) oscile de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, la relación i/(g + h) oscila de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5;
25 J^4 es CF_3 , C_2F_5 o combinaciones de los mismos;
k' es un número promedio de manera que el peso fórmula de R_f oscile de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;
cada R es independientemente: -H, un halógeno, -OH, $-SO_3M$, NR^3_2 , $-NO_2$, $-R^4OH$, $-R^4SO_3M$, $-R^4NR^3_2$, $-R^4NO_2$, $-R^4CN$, $-C(O)OR^4$, $-C(O)OM$, $-C(O)R^4$, $-C(O)NR^3_2$ o combinaciones de dos o más de los mismos; excepto que cuando
30 b = 0, R no puede ser cuatro átomos de hidrógeno y -OH o -Br o $-NH_2$ o R no pueden ser solamente H o $-NO_2$ o combinaciones de los mismos;
cada R^1 es independientemente: H, $-R^4$, $-OR^4$, un halógeno, -OH, $-SO_3M$, $-NR^3_2$, $-NO_2$, -CN, $-R^4OH$, $-R^4SO_3M$, $-R^4NR^3_2$, $-R^4NO_2$, $-R^4CN$, $-C(O)OR^4$, $-C(O)OM$, $-C(O)R^4$, $C(O)NR^3_2$ o combinaciones de dos o más de los mismos siempre que si b = 0, la combinación de R y R^2 no puede ser cuatro o más átomos de hidrógeno y -OH, -Br, $-NH_2$ o $-NO_2$;
35 cada R^3 es independientemente H, alquilo C_1-C_{10} o combinaciones de dos o más de los mismos;
 R^4 es un alquilo C_1-C_{10} ;
M es un hidrógeno o ión de metal;
a es 0 ó 1;
40 b es 0-5;
Y es un radical divalente $-CH_2OCH_2-$, $-(CH_2)_oO-$, $-(CF_2)_n-$, $-CF_2O-$, $-CF_2OCF_2-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ o combinaciones de

dos o más de los mismos;

n es aproximadamente 1 a aproximadamente 5

o es aproximadamente 2 a aproximadamente 5;

t es igual a 6+u;

5 u es cualquier combinación de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16;

v es independientemente 2 ó 4;

Rf^1 es $-(CF_2CF_2O)_e(CF_2O)_fCF_2-$, $-(C_3F_6O)_p(CF_2CF_2O)_q(CFXO)_rCF_2-$, $-(CF_2CF_2O)(C_3F_6O)_wCF(CF_3)-$, $-CF(CF_3)O(C_3F_6O)_w-Rf^2-O(C_3F_6O)_wCF(CF_3)-$, $-((CQ_2)CF_2CF_2O)_sCF_2CF_2-$ o combinaciones de dos o más de los mismos;

10 donde

e, f, X y Q son como se definió anteriormente;

p, q y r son números de manera que (p+q) oscile de 1 a 50 y r/(p+q) oscile de 0,1 a 0,05;

cada w es independientemente 2 a 45;

Rf^2 es $-C_mF_{2m}-$ lineal o ramificado;

15 m es 1-10 y

s es un número promedio de manera que el peso fórmula de Rf^1 oscile de 400 a 15.000, como se describe en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. N° 2007/0049502.

En otra realización, el estabilizante adicional puede comprender al menos una lactona. Las lactonas comprenden ésteres cíclicos que se pueden producir por la reacción de un grupo alcohol con un grupo ácido carboxílico en la misma molécula. Los estabilizantes de lactona representativos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, gamma-butirolactona (n° reg. CAS [96-48-0]), delta-gluconolactona (n° reg. CAS [90-80-2]), gamma-undecalactona (n° reg. CAS [104-67-6]), 6,7-dihidro-4(5H)-benzofuranona (n° reg. CAS [16806-93-2]) y 5,7-bis(1,1-dimetiletil)-3-[2,3 (o 3,4)-dimetilfenil]-2(3H)-benzofuranona (n° reg. CAS [201815-03-4]), comercialmente disponibles en Ciba con la marca registrada Irganox® HP-136 y mixturas de las mismas, que significa mixturas de cualquiera de las lactonas enumeradas en este párrafo.

En otra realización, el estabilizante adicional comprende al menos un derivado de benzofenona. Los derivados de benzofenona comprenden benzofenona que se puede sustituir con grupos laterales incluyendo haluros, tales como flúor, cloro, bromo o yodo, grupos amino, grupos hidroxilo, grupos alquilo tales como grupos metilo, etilo o propilo, grupos arilo tales como grupos fenilo, nitro o cualquier combinación de dichos grupos. Estabilizantes derivados de benzofenona representativos incluyen, pero no se limitan a: 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenona; 2-clorobenzofenona; 2-fluorobenzofenona; 2-hidroxibenzofenona; 2-metilbenzofenona; 2-amino-4'-clorobenzofenona; 2-amino-4'-fluorobenzofenona; 2-amino-5-bromo-2'-clorobenzofenona; 2-amino-5-clorobenzofenona; 2-amino-5-cloro-2'-fluorobenzofenona; 2-amino-5-nitrobenzofenona; 2-amino-5-nitro-2'-clorobenzofenona; 2-amino-2',5'-diclorobenzofenona; 2-cloro-4'-fluorobenzofenona; 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; 2-hidroxi-5-clorobenzofenona; 2-metilamino-5-clorobenzofenona; 3-metilbenzofenona; 3-nitrobenzofenona; 3-nitro-4'-cloro-4-fluorobenzofenona; 4-clorobenzofenona; 4-fluorobenzofenona; 4-hidroxibenzofenona; 4-metoxibenzofenona; 4-metilbenzofenona; 4-nitrobenzofenona; 4-fenilbenzofenona; 4-cloro-3-nitrobenzofenona; 4-hidroxi-4'-clorobenzofenona; 2,4-dihidroxibenzofenona; 2,4-dimetilbenzofenona; 2,5-dimetilbenzofenona; 3,4-diaminobenzofenona; 3,4-diclorobenzofenona; 3,4-difluorobenzofenona; 3,4-dihidroxibenzofenona; 3,4-dimetilbenzofenona; 4,4'-bis(dietilamina)benzofenona; 4,4'-bis(dimetil-amino)benzofenona; 4,4'-diclorobenzofenona; 4,4'-difluorobenzofenona; 4,4'-dihidroxibenzofenona y 4,4'-dimetoxibenzofenona y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los derivados de benzofenona enumerados en este párrafo.

En otra realización, los estabilizantes adicionales comprenden al menos un alquilsilano. Un silano es cualquier análogo de silicio de un hidrocarburo de alcano. Los silanos consisten en una cadena de átomos de silicio ligados mediante enlaces covalentes a átomos de hidrógeno. Un estabilizante de alquilsilano de la presente invención comprende un silano sustituido representado por la fórmula general Si_nR_{2n+2} , en la que cada R puede ser independientemente H; un grupo sililo adicional; un grupo alquilo, incluyendo CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 (cualquier isómero), C_4F_9 (cualquier isómero) y similares; un grupo alcoxi incluyendo metoxi, etoxi y similares; un grupo amino; un grupo vinilo o un grupo fenilo. Los grupos R también pueden sustituirse con halógenos, incluyendo Cl, F y similares o grupos amino. Alquilsilanos incluyen, pero no se limitan a, bis(dimetilamino)metilsilano (DMAMS, n° reg. CAS [22705-33-5]), tris(trimetilsilil)silano (TTMSS, n° reg. CAS [1873-77-4]), viniltriatoxisilano (VTES, n° reg. CAS [78-08-0]) y viniltrimetoxisilano (VTMO, n° reg. CAS [2768-02-7]) y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los alquilsilanos enumerados en este párrafo.

Se pueden usar aril-alquil éteres solos, compuestos aromáticos polioxialquilados o compuestos aromáticos alquilados en la presente invención. Alternativamente, pueden combinarse múltiples aril-alquil éteres, compuestos aromáticos polioxialquilados y compuestos aromáticos alquilados en cualquier proporción para que sirva como una mezcla estabilizante. La mezcla estabilizante puede contener múltiples compuestos estabilizantes de la misma clase de compuestos o múltiples compuestos estabilizantes de diferentes clases de compuestos. Por ejemplo, una mezcla estabilizante puede contener 2 o más aril-alquil éteres, compuestos aromáticos polioxialquilados o compuestos aromáticos alquilados o uno o más aril-alquil éteres, compuestos aromáticos polioxialquilados o compuestos aromáticos alquilados junto con uno o más compuestos estabilizantes adicionales (por ej., lactonas, aminas o fenoles, por ejemplo).

Adicionalmente, algunos de los compuestos estabilizantes existen como múltiples isómeros configuracionales o estereoisómeros. Se pueden usar isómeros únicos o múltiples isómeros del mismo compuesto en cualquier proporción para preparar la mezcla estabilizante. Además, se pueden combinar isómeros únicos o múltiples de un determinado compuesto en cualquier proporción con un número cualquiera de otros compuestos para que sirvan como una mezcla estabilizante. Se pretende que la presente invención incluya todos los isómeros configuracionales únicos, estereoisómeros únicos o cualquier combinación o mezcla de los mismos.

Cabe destacar en particular composiciones estabilizantes que comprenden combinaciones de compuestos que proporcionan un nivel inesperado de estabilización. Algunas de estas combinaciones pueden servir como composiciones estabilizantes sinérgicas, esto es, las composiciones de los compuestos que aumentan la eficacia de cada uno de los demás en una formulación y la estabilización obtenida es mayor que la esperada de la suma de las contribuciones de los componentes individuales. Dichas composiciones estabilizantes sinérgicas pueden comprender al menos un tereftalato o mezcla del mismo como se definió anteriormente y cualquiera de los compuestos adicionales seleccionados del grupo que consiste en terpenos y terpenoides, fullerenos, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo, y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los compuestos adicionales anteriores con un tereftalato o mezcla del mismo como se definió anteriormente.

Un factor limitante de la eficacia de una composición estabilizante es el consumo de estabilizante y la pérdida de funcionalidad con el tiempo de uso activo. Cabe destacar en particular que las composiciones estabilizantes sinérgicas que comprenden mezclas de estabilizantes que incluyen componentes capaces de regenerar el estabilizante consumido durante su uso activo, de ahora en adelante referido como estabilizantes regeneradores. A diferencia de los compuestos estabilizantes grandes, únicos, multifuncionales, que comprenden múltiples grupos funcionales estabilizantes, los estabilizantes regeneradores que comprenden pequeños estabilizantes "sinérgicos" actúan con mayor movilidad y mayores velocidades de estabilización (que significa mayores velocidades de reacción por la que está teniendo lugar la estabilización). La composición estabilizante regenerativa contiene uno o más estabilizantes que puede reponerse o que pueden reponerse después de su uso, a fin de que se mantenga la eficacia de la composición durante el uso a largo plazo.

Un ejemplo de un estabilizante regenerador es al menos un tereftalato o mezcla del mismo como se definió anteriormente y al menos una amina. Las aminas para inclusión en las composiciones estabilizantes regenerativas pueden comprender cualquiera de los antioxidantes de amina impedida como se describió previamente en la presente memoria. Cabe destacar en particular, las aminas impedidas procedentes de compuestos de piperidina sustituida, en particular derivados de un piperidil, piperidinil, piperazinona o alcoxipiperidinil-compuesto alquil-sustituido, y mezclas de los mismos. Los antioxidantes de amina impedida representativos son 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona; 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol; sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo) (n° reg. CAS [41556-26-7]); sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), tal como Tinuvin® 770; succinato de poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidilo) (n° reg. CAS [65447-77-0]), tal como Tinuvin® 622LD (Ciba). Algunos antioxidantes de amina impedida adicionales incluyen Tinuvin® 765 (Ciba), BLS® 1944 (Mayzo, Inc.) y BLS® 1770 (Mayzo) y mezclas de los mismos, incluyendo mezclas de cualquiera de las aminas impedidas descritas en este párrafo.

Otro ejemplo de estabilizante regenerador es un estabilizante que comprende al menos un tereftalato o mezcla del mismo como se definió anteriormente, junto con al menos un fosfito. Cabe destacar en particular fosfitos, que pueden proceder de fosfitos sustituidos en particular, derivados de compuestos de fosfito de alquilo, arilo. Los fosfitos representativos que se pueden usar para estabilizantes regeneradores incluyen (fosfito de tris-(di-terc-butilfenilo)), vendido con la marca registrada Irgafos® 168, (fosfito de di-n-octilo), vendido con la marca registrada Irgafos® OPH y (difencilfosfito de isodecilo), vendido con la marca registrada Irgafos® DDPP (todos de Ciba).

Se puede usar cualquier cantidad eficaz adecuada de estabilizante en las composiciones de la presente invención. Como se describe en la presente memoria, la expresión "cantidad eficaz" se refiere a una cantidad de estabilizante de la presente invención que, cuando se añade a una composición que comprende al menos una fluoroolefina, da como resultado una composición que no se degradará para producir tan gran reducción en la realización de refrigeración cuando se esté usando en un aparato de enfriamiento cuando se compara con la composición sin estabilizante. Dichas cantidades eficaces de estabilizante pueden determinarse mediante ensayo en las condiciones de ensayo clásicas ASHRAE 97-2004. En una cierta realización de la presente invención, se puede decir que una cantidad eficaz es la cantidad de estabilizante que cuando se combina con una composición que comprende al menos una fluoroolefina permite que un aparato de enfriamiento que utilice dicha composición que comprende al

menos una fluoroolefina actúe en el mismo nivel de realización de refrigeración y capacidad de enfriamiento que si una composición que comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), u otro refrigerante clásico (R-12, R-22, R-502, R-507A, R-508, R401A, R401B, R402A, R402B, R408, R-410A, R-404A, R407C, R-413A, R-417A, R-422A, R-422B, R-422C, R-422D, R-423, R-114, R-11, R-113, R-123, R-124, R236fa o R-245fa) dependiendo de qué refrigerante pueda haberse usado en un sistema similar en el pasado, se estuviera utilizando como el fluido de trabajo.

Ciertas realizaciones incluyen cantidades eficaces de estabilizante para uso en la presente invención que comprenden de aproximadamente 0,001 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,3 por ciento en peso a aproximadamente 4 por ciento en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,3 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso basado en el peso total de las composiciones que comprenden al menos una fluoroolefina como se describe en la presente memoria. Cuando se usa una mixtura de estabilizantes o mezcla estabilizante, la cantidad total de la mixtura o mezcla estabilizante puede estar presente en las concentraciones como se describió en la presente memoria anteriormente.

En otra realización, las composiciones de la presente invención como se describió anteriormente en la presente memoria pueden comprender además al menos un desactivador de metal seleccionado del grupo que consiste en: bis(bencilideno)hidrazida de areoxalilo (nº reg. CAS 6629-10-3); N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoilhidrazina) (nº reg. CAS 32687-78-8); 2,2'-ox-amidobis-etil-(3,5-d-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato) (nº reg. CAS 70331-94-1); N,N'-(disalicilideno)-1,2-propanodiamina (nº reg. CAS 94-91-1); ácido etilendiaminotetraacético (nº reg. CAS 60-00-4) y sales de los mismos; triazoles; benzotriazol, 2-mercaptobenzotriazol, derivados de tolutriazol, N,N-disaliciliden-1,2-diaminopropano, y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los desactivadores de metal anteriores enumerados en este párrafo.

En otra realización, una composición estabilizante comprende al menos un tereftalato o mixtura del mismo como se definió anteriormente, al menos una amina y al menos un desactivador de metal. El desactivador de metal se selecciona del grupo que consiste en: bis(bencilideno)hidrazida de areoxalilo; N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoilhidrazina); 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-d-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato); N,N'-(disalicilideno)-1,2-propanodiamina; ácido etilendiaminotetraacético y sales de los mismos; triazoles; benzotriazol, 2-mercaptobenzotriazol, derivados de tolutriazol, N,N-disaliciliden-1,2-diaminopropano, y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los desactivadores de metal anteriores enumerados en este párrafo.

En otra realización, una composición estabilizante comprende al menos un tereftalato o mixtura del mismo como se definió anteriormente; al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en: epóxidos, oxetanos, tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo y al menos un desactivador de metal seleccionado del grupo que consiste en: bis(bencilideno)hidrazida de areoxalilo; N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoilhidrazina); 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-d-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato); N,N'-(disalicilideno)-1,2-propanodiamina; ácido etilendiaminotetraacético y sales de los mismos; triazoles; benzotriazol, 2-mercaptobenzotriazol, derivados de tolutriazol, N,N-disaliciliden-1,2-diaminopropano, y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los desactivadores de metal anteriores enumerados en este párrafo.

En una realización, las composiciones de la presente invención pueden comprender además al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en fluoroolefinas (como se describió previamente en la presente memoria), hidrofluorocarbonos, hidrocarburos, dimetil éter, CF₃I, amoníaco, dióxido de carbono (CO₂) y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los compuestos adicionales enumerados en este párrafo.

En una realización, los compuestos adicionales comprenden compuestos hidrofluorocarbonados (HFC). Los hidrofluorocarbonos comprenden compuestos saturados que contienen carbono, hidrógeno y flúor. Son de utilidad particular los hidrofluorocarbonos con 1-7 átomos de carbono y con un punto de ebullición normal de desde aproximadamente -90°C a aproximadamente 80°C. Los hidrofluorocarbonos son productos comerciales disponibles en una serie de fuentes tales como E. I. du Pont de Nemours and Company, Fluoroproducts, Wilmington, DE, 19.898, EE.UU. o se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica. Compuestos hidrofluorocarbonados representativos incluyen, pero no se limitan a, fluorometano (CH₃F, HFC-41), difluorometano (CH₂F₂, HFC-32), trifluorometano (CHF₃, HFC-23), pentafluoroetano (CF₃CHF₂, HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (CHF₂CHF₂, HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (CF₃CH₂F, HFC-134a), 1,1,1-trifluoroetano (CF₃CH₃, HFC-143a), 1,1-difluoroetano (CHF₂CH₃, HFC-152a), fluoroetano (CH₃CH₂F, HFC-161), 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropropano (CF₃CF₂CHF₂, HFC-227ca), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (CF₃CHFCF₃, HFC-227ea), 1,1,2,2,3,3,3-hexafluoropropano (CHF₂CF₂CHF₂, HFC-236ca), 1,1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano (CF₃CF₃CH₂F, HFC-236cb), 1,1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (CF₃CHFCF₂, HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3,3-hexafluoropropano (CF₃CH₂CF₃, HFC-236fa), 1,1,2,2,3,3-pentafluoropropano (CHF₂CF₂CH₂F, HFC-245ca), 1,1,1,2,2,3-pentafluoropropano (CF₃CF₂CH₃, HFC-245cb), 1,1,2,3,3,3-pentafluoropropano (CHF₂CHFCF₂, HFC-245ea), 1,1,1,2,3,3-pentafluoropropano (CF₃CHFCF₂, HFC-245eb), 1,1,1,3,3,3-pentafluoropropano (CF₃CH₂CHF₂, HFC-245fa), 1,2,2,3-tetrafluoropropano (CHF₂CF₂CH₂F, HFC-254ca), 1,1,2,2-tetrafluoropropano (CHF₂CF₂CH₃, HFC-254cb), 1,1,2,3-tetrafluoropropano (CHF₂CHFCF₂, HFC-254ea), 1,1,1,2-tetrafluoropropano (CF₃CHFCF₃, HFC-254eb), 1,1,3,3-tetrafluoropropano (CHF₂CH₂CHF₂, HFC-254fa), 1,1,1,3-tetrafluoropropano (CF₃CH₂CH₂F, HFC-254fb), 1,1,1-trifluoropropano (CF₃CH₂CH₃, HFC-263fb), 2,2-

difluoropropano ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-272ca), 1,2-difluoropropano ($\text{CH}_2\text{FCHFCH}_3$, HFC-272ea), 1,3-difluoropropano ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-272fa), 1,1-difluoropropano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-272fb), 2-fluoropropano ($\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-281ea), 1-fluoropropano ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_3$, HFC-281fa), 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-338pcc), 1,1,1,2,2,4,4,4-octafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-338mf), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-365mfc), 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano ($\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$, HFC-43-10mee) y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoroheptano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-63-14mee).

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden hidrocarburos. Los compuestos hidrocarbonados de la presente invención comprenden compuestos con sólo carbono e hidrógeno. Son de particular utilidad los compuestos con 3-7 átomos de carbono. Los hidrocarburos están comercialmente disponibles a través de numerosos suministradores químicos. Los hidrocarburos representativos incluyen, pero no se limitan a, propano, n-butano, isobutano, ciclobutano, n-pentano, 2-metilbutano, 2,2-dimetilpropano, ciclopentano, n-hexano, 2-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 3-metilpentano, ciclohexano, n-heptano y cicloheptano.

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden hidrocarburos que contienen heteroátomos, tales como dimetil éter (DME, CH_3OCH_3). El DME está comercialmente disponible.

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden yodotrifluorometano (CF_3I), que está comercialmente disponible de varias fuentes o se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica.

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden amoníaco (NH_3), que está comercialmente disponible de varias fuentes o se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica.

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden dióxido de carbono (CO_2), que está comercialmente disponible de varias fuentes o se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica.

Cabe destacar en particular compuestos adicionales que comprenden composiciones que incluyen: HFC-1225ye y HFC-32; HFC-1225ye y HFC-134a; HFC-1225ye, HFC-134a y HFC-32; HFC-1225ye y HFC-1234yf; HFC-1225ye, HFC-1234yf y HFC-32; HFC-1225ye, HFC-1234yf, HFC-32 y CF_3I y HFC-1225ye, HFC-1234yf y HFC-125.

En otra realización, los compuestos adicionales incluyen composiciones que comprenden fluoroolefinas como se describe en las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU. N° 2006/0243944 y 2006/0243945 y la patente internacional WO 2007/126414, se pretende que estén incluidos dentro del alcance de la presente invención.

En una realización, las composiciones de la presente invención pueden comprender además al menos un lubricante. Los lubricantes de la presente invención comprenden los adecuados para uso con aparatos de refrigeración o aire acondicionado. Entre estos lubricantes están los usados convencionalmente en aparatos de refrigeración por compresión que utilizan refrigerantes clorofluorocarbonados. Dichos lubricantes y sus propiedades se discuten en el 1990 ASHRAE Handbook, Refrigeration Systems and Applications, capítulo 8, titulado "Lubricants in Refrigeration Systems", páginas 8.1 a 8.21, incorporado en la presente memoria por referencia. Los lubricantes de la presente invención pueden comprender los conocidos comúnmente como "aceites minerales" en el campo de la lubricación de refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados de cadena lineal y de cadena carbonada ramificada), naftenos (es decir, hidrocarburos saturados cíclicos o de estructura de anillo, que pueden ser parafinas) y compuestos aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos, insaturados, que contienen uno o más anillos caracterizados por alternar dobles enlaces). Los lubricantes de la presente invención comprenden además los conocidos comúnmente como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación de refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilariolos (es decir, alquilalquilbencenos lineales y ramificados), parafinas sintéticas y naftenos, siliconas y poli-alfa-olefinas. Los lubricantes convencionales representativos de la presente invención son los comercialmente disponibles BVM 100 N (aceite mineral parafínico vendido por BVA Oils), aceite mineral nafténico comercialmente disponible con la marca registrada de Suniso® 3GS y Suniso® 5GS por Crompton Co., aceite mineral nafténico comercialmente disponible en Pennzoil con la marca registrada Sontex® 372LT, aceite mineral nafténico comercialmente disponible en Calumet Lubricants con la marca registrada Calumet® RO-30, alquilbencenos lineales comercialmente disponibles en Shrieve Chemicals con las marcas registradas Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500 y alquilbenceno ramificado, vendido por Nippon Oil como HAB 22.

En otra realización, los lubricantes de la presente invención comprenden además los que se han diseñado para uso con refrigerantes hidrofluorocarbonados y son miscibles con refrigerantes de la presente invención en condiciones de operación del aparato de refrigeración por compresión y aire acondicionado. Dichos lubricantes y sus propiedades se discuten en "Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", autor R. L. Shubquin, Marcel Dekker, 1.993. Dichos lubricantes incluyen, pero no se limitan a, ésteres de poliol (los EPO) tales como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicoles (los PAG) tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan) y polivinil éteres (los PVE).

Los lubricantes de la presente invención se seleccionan considerando los requerimientos del compresor determinado y el entorno al que se expone el lubricante.

Las composiciones de la presente invención se pueden preparar por cualquier método conveniente para combinar la

cantidad deseada de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades deseadas de los componentes y combinar después los componentes en un recipiente apropiado. Se puede usar agitación si se desea.

5 La presente invención se refiere además a un método para estabilizar una composición que comprende al menos una fluoroolefina, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura de los mismos con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.

10 La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir enfriamiento que comprende condensar una composición que comprende al menos una fluoroolefina y una cantidad eficaz de estabilizante que comprende al menos un tereftalato como se definió anteriormente o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, en los alrededores de un cuerpo que se tiene que enfriar.

15 Un cuerpo que se tiene que enfriar puede ser cualquier espacio, emplazamiento u objeto que requiera refrigeración o aire acondicionado. En aplicaciones estacionarias el cuerpo puede ser el interior de una estructura, es decir, emplazamiento residencial o comercial o un emplazamiento de almacenaje para productos perecederos, tales como alimentos o productos farmacéuticos. Para aplicaciones de refrigeración móvil el cuerpo puede incorporarse a una unidad de transporte para la carretera, ferrocarril, mar o aire. Ciertos sistemas de refrigeración operan independientemente respecto de cualquier portador móvil, estos se conocen como sistemas "intermodales". Dichos sistemas intermodales incluyen "contenedores" (transporte mar/terresta combinado) así como "cajas móviles" (transporte por carretera y ferrocarril combinado).

20 La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir calor que comprende condensar una composición que comprende al menos una fluoroolefina y una cantidad eficaz de estabilizante que comprende al menos un tereftalato como se definió anteriormente o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, en los alrededores de un cuerpo que se tiene que calentar y evaporar después dicha composición.

25 Un cuerpo que se tiene que calentar puede ser cualquier espacio, emplazamiento u objeto que requiera calor. Estos pueden ser el interior de estructuras residenciales o comerciales de una manera similar al cuerpo que se tiene que enfriar. Adicionalmente, las unidades móviles como se describe para refrigeración pueden ser similares a las que requieren calentamiento. Ciertas unidades de transporte requieren calentamiento para evitar que el material que es transportado solidifique en el interior del contenedor de transporte.

30 No es raro que se fugue aire en un sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor. El oxígeno del aire puede conducir a oxidación de ciertos componentes del sistema incluyendo el fluido de trabajo. Así, en otra realización, también se describe un método para reducir la degradación de una composición que comprende al menos una fluoroolefina, en el que dicha degradación se produce por la presencia de aire inadvertido; por ejemplo en un sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de estabilizante que comprende al menos un tereftalato como se definió anteriormente o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.

35 Otra realización, también descrita, es un método para reducir la reacción con oxígeno para una composición que comprende al menos una fluoroolefina, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de estabilizante que comprende al menos un tereftalato como se definió anteriormente o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.

40 En una realización, la presente invención proporciona una composición que comprende al menos una fluoroolefina y un estabilizante que comprende una cantidad eficaz de al menos una sal de metal o mixtura de la misma. Las sales de metal de la presente invención pueden ser óxidos de metal, bicarbonatos, carbonatos, acetatos, haluros, oxalatos, sulfatos, silicatos, fosfatos, molibdatos, hidróxidos, boratos o pirofosfatos. Los metales para los estabilizantes de sal de metal pueden ser manganeso, cobre (I y II), titanio, cobalto, cerio, potasio, sodio, calcio, hierro, rubidio, magnesio, antimonio, molybdenum y otros. Las sales de metal representativas incluyen, pero no se limita a, dióxido de titanio (TiO_2), carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de sodio (Na_2SO_4), alúminas, silicatos de aluminio, arcillas, pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), acetato de cerio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$), acetato de potasio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$), carbonato de potasio (K_2CO_3), carbonato de hierro (II) (FeCO_3), carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), bicarbonato de potasio, (KHCO_3), fosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), nitrato de potasio (KNO_3), cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl), cloruro de cobalto (CoCl_2), cloruro de rubidio (RbCl), cloruro de titanio (TiCl_4), bromuro de sodio (NaBr), bromuro de potasio (KBr), bromuro de rubidio (RbBr), yoduro de potasio (KI), yoduro de rubidio (RbI), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), borato de cinc ($3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), óxido de cinc (ZnO), molibdato de cinc (ZnMoO_4), molibdato de calcio (CaMoO_4), óxidos de cobre (Cu_2O y CuO) y óxidos de antimonio, incluyendo pero no limitado a, trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y pentóxido de antimonio (Sb_2O_5) y otros.

En una realización, las composiciones estabilizantes comprenden al menos una sal de metal. En otra realización, los estabilizantes adicionales comprenden sales de metal. En otra realización, las sales de metal sirven como

componente de una mezcla de estabilizantes regenerativa.

Ejemplo

Estabilidad química del sistema de refrigeración.

Se lleva a cabo un ensayo de estabilidad química en las condiciones descritas en ASHRAE (Sociedad americana de ingenieros de calefacción, refrigeración y aire acondicionado) Standard 97-2004 para determinar la estabilidad química de las composiciones estabilizadas de la presente invención cuando se compara con composiciones sin estabilizantes.

Se proporciona aquí el procedimiento:

1. Se ponen muestras de material para pruebas de metal de cobre, aluminio y acero en tubos de vidrio de paredes gruesas.

2. Se preparan muestras de fluido de trabajo, incluyendo lubricante, con y sin estabilizantes, y opcionalmente con 2% en volumen de aire añadido al tubo.

3. Se añaden las muestras a los tubos de vidrio como se describe en el estándar.

4. Se sellan los tubos con una antorcha de soplado de vidrio.

5. Se calientan los tubos sellados en una estufa durante 14 días a la temperatura especificada.

6. Después de 14 días, se retiran los tubos sellados de la estufa y se examina el aspecto del metal/líquido, volumen apropiado de líquido, aspecto del vidrio y ausencia de materiales extraños tales como finos de metal.

7. Se asignan clasificaciones a cada muestra basándose en los siguientes criterios (por práctica de la industria):

1 = cambios de luz en las muestras de material para pruebas y los líquidos;

2 = cambios ligeros a moderados en las muestras de material para pruebas o líquidos;

3 = cambios moderados a significativos en las muestras de material para pruebas o los líquidos;

4 = cambios importantes en las muestras de material para pruebas o los líquidos;

5 = cambios extremos en las muestras de material para pruebas o los líquidos, es decir, líquido negro o coquizado con muchos depósitos.

La Tabla 4 enumera los resultados estimados para los estabilizantes de la presente invención cuando se compara con composiciones no estabilizadas. Ucon® PAG 488 es una marca registrada para un lubricante de polialquilenglicol comercialmente disponible en The Dow Chemical Company. El lubricante Ucon® PAG 488 se combina con el fluido de trabajo como se explica en la Tabla 4 a continuación para producir una composición que era 50% en peso de fluido de trabajo y 50% en peso de lubricante.

TABLA 4

<u>Fluido de trabajo</u>	<u>Lubricante</u>	<u>Estabilizante</u>	<u>Estabilizante (% en peso en mezcla refrig/ lubricante)</u>	<u>Con 2 % vol de Aire</u>	<u>Temp (°C)</u>	<u>Clasificación</u>
HFC-1225ye	PAG 488	Ninguno	0	sí	175	4
HFC-1225ye	PAG 488	Ninguno	0	no	175	2
HFC-1225ye	PAG 488	Ácido diviniltereftálico	2	sí	175	2
HFC-1225ye	PAG 488	Ácido diviniltereftálico	2	no	175	1

Las estimaciones indican estabilidad química mejorada en presencia de estabilizantes con y sin aire presente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

a) al menos una fluoroolefina y

b) una cantidad eficaz de un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mezcla del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano.

2. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en: fluoroolefinas, hidrofluorocarbonos, hidrocarburos, dimetil éter, CF_3I , dióxido de carbono, amoníaco y mezclas de los mismos.

3. La composición según la reivindicación 1, que comprende además un lubricante seleccionado de los grupos que consisten en: aceites minerales, alquilbencenos, poli-alfa-olefinas, aceites de silicona, éteres de polioxialquilenglicol, ésteres de poliol, polivinil éteres y mezclas de los mismos.

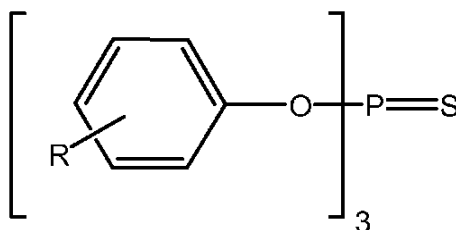
4. La composición según la reivindicación 1, en la que dicho estabilizante comprende además al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en: fosfitos, tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos, fenoles, terpenos, terpenoides, fullerenos, aril alquil éteres, perfluoropoliéteres funcionalizados, compuestos aromáticos polioxialquilados, compuestos aromáticos alquilados, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo y mezclas de los mismos.

5. La composición según la reivindicación 4, en la que:

a) los fosfitos comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fosfito de alquilo, arilo o alquilarilo;

b) los tiofosfatos comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: monotiofosfatos, ditiofosfatos, tiofosfatos de orden superior, ésteres de dialquiltiofosfato y mezclas de los mismos;

c) los fosforotionatos de trifenilo butilados comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos como se representa por la Fórmula A,



Fórmula A

en la que cada R se selecciona independientemente de H o terc-butilo;

d) los organofosfatos comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: aminofosfatos, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, fosfatos de alquildiarilo, fosfatos de dialquilarilo, fosfatos de arilo alquilados, fosfatos de triarilo alquilados, fosfatos cíclicos y mezclas de los mismos;

e) los fenoles se seleccionan del grupo que consiste en: 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; tocoferol; hidroquinona; t-butilhidroquinona; 4,4'-tio-bis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-terc-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-butilidenbis(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-isopropilidenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenbis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-terc-butilfenol); hidroxitolueno butilado (HTB); 2,6-di-terc-alfa-dimetilamino-p-cresol; 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol); acilaminofenoles; 2,6-di-terc-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencilo); sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo) y mezclas de los mismos;

f) los terpenos se seleccionan del grupo que consiste en: isopreno, mirceno, allocimeno, beta-ocimeno, terebreno, limoneno, retinal, pineno, mentol, geraniol, farnesol, fitol, Vitamina A, terpineno, delta-3-careno, terpinoleno, felandreno, fencheno, dipenteno y mezclas de los mismos;

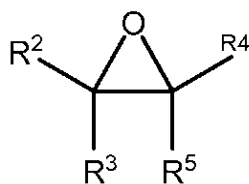
g) los terpenoides se seleccionan del grupo que consiste en: licopeno, betacaroteno, zeaxantina, hepaxantina e isotretinoína, abietano, ambrosano, aristolano, atisano, beyerano, bisabolano, bornano, cariofilano, cedrano,

dammarano, drimano, eremofilano, eudesmano, fenchano, gammacerano, germacrano, gibano, grayanotoxano, guaiano, himachalano, hopano, humulano, kaurano, labdano, lanostano, lupano, p-mentano, oleanano, ofiobolano, picrasano, pimarano, pinano, podocarpano, protostano, rosano, taxano, tujano, tricotecano, ursano y mezclas de los mismos;

- 5 h) los fullerenos se seleccionan del grupo que consiste en: Buckminsterfullereno, [5,6]fullereno-C₇₀, fullereno-C₇₆, fullereno-C₇₈, fullereno-C₈₄ y mezclas de los mismos;

- i) los estabilizantes de epóxido se seleccionan del grupo que consiste en: óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, butilfenil glicidil éter, pentilfenil glicidil éter, hexilfenil glicidil éter, heptilfenil glicidil éter, octilfenil glicidil éter, nonilfenil glicidil éter, decilfenil glicidil éter, glicidil metilfenil éter, 1,4-glicidil fenil diéter, 4-metoxifenil glicidil éter, naftil glicidil éter, 1,4-diglicidil naftil diéter, butilfenil glicidil éter, n-butil glicidil éter, isobutil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, polipropilenglicol diglicidil éter y mezclas de los mismos;

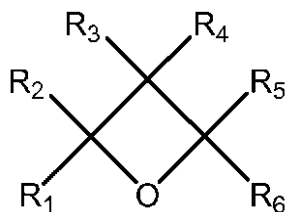
j) los epóxidos fluorados se representan por la Fórmula B



Fórmula B

- 15 en la que cada uno de R² a R⁵ es H, alquilo de 1 - 6 átomos de carbono o fluoroalquilo de 1-6 átomos de carbono con la condición de que al menos uno de R² a R⁵ es un grupo fluoroalquilo;

k) los oxetanos se representan por la Fórmula C



Fórmula C

- 20 en la que R₁-R₆ se seleccionan independientemente de: hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido;

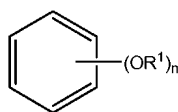
l) los tioles se seleccionan del grupo que consiste en: metanotiol, etanotiol. Coenzima A, ácido dimercaptosuccínico, (R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propano-2-tiol, cisteína, lipoamida y mezclas de los mismos;

- m) las lactonas se seleccionan del grupo que consiste en: gamma-butirolactona, delta-gluconolactona, gamma-undecalactona; 6,7-dihidro-4(5H)-benzofuranona; 5,7-bis(1,1-dimetiletil)-3-[2,3 (o 3,4)-dimetilfenil]-2(3H)-benzofuranona y mezclas de los mismos;

n) los tioéteres se seleccionan del grupo que consiste en: fenilsulfuro de bencilo, sulfuro de difenilo, sulfuro de dibencilo, 3,3'-tiopropionato de dioctadecilo, 3,3'-tiopropionato de didodecilo y mezclas de los mismos;

o) los alquilsilanos se seleccionan del grupo que consiste en: bis(dimetilamino)metilsilano, tris(trimetilsilil)silano, viniltrióxosilano, viniltrimetoxisilano y mezclas de los mismos;

- 30 p) los aril-alquil éteres comprenden compuestos como se representa por la Fórmula D, en la que n es 1, 2 ó 3 y R¹ es un grupo alquilo de 1 a 16 átomos de carbono;



Fórmula D

- q) los compuestos aromáticos polioxialquilados comprenden compuestos representados por la Fórmula D en la que el grupo R¹ es un grupo polioxialquilado que comprende al menos un resto -CH₂CH₂O-;

r) los compuestos aromáticos alquilados comprenden lubricantes de alquilbenceno lineal o ramificado;

s) los derivados de benzofenona se seleccionan del grupo que consiste en: 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenona; 2-clorobenzofenona; 2-fluorobenzofenona; 2-hidroxibenzofenona; 2-metilbenzofenona; 2-amino-4'-clorobenzofenona; 2-amino-4'-fluorobenzofenona; 2-amino-5-bromo-2'-clorobenzofenona; 2-amino-5-clorobenzofenona; 2-amino-5-cloro-2'-fluorobenzofenona; 2-amino-5-nitrobenzofenona; 2-amino-5-nitro-2'-clorobenzofenona; 2-amino-2',5-diclorobenzofenona; 2-cloro-4'-fluorobenzofenona; 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; 2-hidroxi-5-clorobenzofenona; 2-metilamino-5-clorobenzofenona; 3-metilbenzofenona; 3-nitrobenzofenona; 3-nitro-4'-cloro-4-fluorobenzofenona; 4-clorobenzofenona; 4-fluorobenzofenona; 4-hidroxibenzofenona; 4-metoxibenzofenona; 4-metilbenzofenona; 4-nitrobenzofenona; 4-fenilbenzofenona; 4-cloro-3-nitrobenzofenona; 4-hidroxi-4'-clorobenzofenona; 2,4-dihidroxibenzofenona; 2,4-dimetilbenzofenona; 2,5-dimetilbenzofenona; 3,4-diaminobenzofenona; 3,4-diclorobenzofenona; 3,4-difluorobenzofenona; 3,4-dihidroxibenzofenona; 3,4-dimetilbenzofenona; 4,4'-bis(dietilamina)benzofenona; 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona; 4,4'-diclorobenzofenona; 4,4'-difluorobenzofenona; 4,4'-dihidroxibenzofenona y 4,4'-dimetoxibenzofenona y mezclas de los mismos y

t) las aminas se seleccionan del grupo que consiste en: trietilamina, tributilamina, diisopropilamina, triisopropilamina, triisobutilamina, p-fenilendiamina, difenilamina; (N-(1-metiletil)-2-propilamina; 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona; 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol; bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo); sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo); succinato de poli-(N-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidilo); N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina; N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiamina; aminas de sebo; N-metilbis(sebo hidrogenado-alkil)amina; fenol-alfa-naftilamina y mezclas de los mismos.

6. La composición según la reivindicación 1, en la que dicha fluoroolefina es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

(i) fluoroolefinas de la fórmula $E- \text{ o } Z-R^1CH=CHR^2$, en la que R^1 y R^2 son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C_1 a C_6 ;

(ii) fluoroolefinas cíclicas de la fórmula $\text{ciclo-[CX=CY(CZW)}_n\text{)]}$, en la que X, Y, Z y W, independientemente, son H o F y n es un número entero de 2 a 5 y

(iii) fluoroolefinas seleccionadas del grupo que consiste en: 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno ($\text{CHF}=\text{CFCF}_3$), 1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$), 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno ($\text{CF}_2=\text{CFCHF}_2$), 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($\text{CHF}=\text{CFCHF}_2$), 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$), 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$), 1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno ($\text{CF}_2=\text{CFCHF}_2$), 1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($\text{CF}_2=\text{CHCHF}_2$), 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($\text{CHF}=\text{CFCHF}_2$), 3,3,3-trifluoro-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$), 2,3,3-trifluoro-1-propeno ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$); 1,1,2-trifluoro-1-propeno ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CF}_2$); 1,2,3-trifluoro-1-propeno ($\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CF}_2$); 1,1,3-trifluoro-1-propeno ($\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CF}_2$); 1,3,3-trifluoro-1-propeno ($\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$); 1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$); 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$); 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHF}$); 1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$); 2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$); 1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$); 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$); 1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$); 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CFCHF}_2\text{CHF}_2$); 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$); 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 1,1,1,2,3-pentafluoro-2-buteno ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$); 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$); 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$); 1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$); 1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$); 2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$); 1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$); 1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCHF}_2\text{CF}_3$); 1,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$); 1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCHF}_2\text{CHF}_2$); 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$); 1,1-difluoro-2-(difluorometil)-1-propeno ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$); 1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno ($\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 3,3-difluoro-2-(difluorometil)-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$); 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHF}_2$); 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,3,4,4,4-

hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$); 2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$); 3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$); 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1-trifluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$); 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno ($\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$); 3,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$); 4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-1-hexeno ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$); 1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$); 2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-1-hexeno ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$); 4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$); 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$); 4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$) y 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$).

7. La composición según la reivindicación 1, que comprende además un desactivador de metal seleccionado del grupo que consiste en: bis(bencilideno)hidrazida de areoxalilo; N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoi)hidrazina; 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-d-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato); N,N'-(disalicilideno)-1,2-propanodiamina; ácido etilendiaminotetraacético y sales de los mismos; triazoles; benzotriazol, 2-mercaptobenzotriazol, derivados de tolutriazol, N,N-disaliciliden-1,2-diaminopropano y mixturas de los mismos.

8. Una composición que comprende al menos una fluoroolefina seleccionada del grupo que consiste en: HFC-1225ye, HFC-1234yf, HFC-1234ze y HFC-1243zf y una cantidad eficaz de estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano y cualquiera de los compuestos adicionales seleccionados del grupo que consiste en: fenoles, terpenos y terpenoides, fullerenos, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos y mixturas de los mismos, que significa mixturas de cualquiera de los compuestos adicionales anteriores.

9. Una composición que comprende al menos una fluoroolefina seleccionada del grupo que consiste en: HFC-1225ye, HFC-1234yf, HFC-1234ze y HFC-1243zf y una cantidad eficaz de estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano y al menos una amina.

10. La composición según la reivindicación 9, en la que la amina se selecciona del grupo que consiste en derivados de un compuesto de piperidilo, piperidinilo, piperazinona o alcoxipiperidinilo, alquil-sustituido.

11. Un método para estabilizar una composición que comprende al menos una fluoroolefina, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de un estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.

12. Un procedimiento para producir enfriamiento que comprende condensar la composición según la reivindicación 1 y después evaporar dicha composición en los alrededores de un cuerpo que se tiene que enfriar.

13. Un procedimiento para producir calor que comprende condensar la composición según la reivindicación 1, en los alrededores de un cuerpo que se tiene que calentar y después evaporar dicha composición.

14. Un método para reducir la degradación de una composición que comprende al menos una fluoroolefina, en el que dicha degradación se produce por la presencia de aire inadvertido en un sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de al menos un tereftalato

seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.

- 5 15. Un método para reducir la reacción con oxígeno para una composición que comprende al menos una fluoroolefina, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de estabilizante que comprende al menos un tereftalato seleccionado de tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo o una mixtura del mismo con al menos uno de ácido ascórbico y nitrometano, a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.