(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 705 488**

(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 11007705 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018** **EP 2410032**

(54) Título: **Estabilizadores que contienen fósforo para fluoroolefinas**

(30) Prioridad:

01.09.2006 US 841830 P
01.09.2006 US 841978 P
01.09.2006 US 841946 P
01.09.2006 US 841980 P
02.08.2007 US 953582 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2019

(73) Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US

(72) Inventor/es:

LECK, THOMAS J.;
MOULI, NANDINI;
MINOR, BARBARA HAVILAND y
NAPPA, MARIO JOSEPH

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 705 488 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

Estabilizadores que contienen fósforo para fluoroolefinas

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden al menos una fluoroolefina y un estabilizador que comprende un compuesto que contiene fósforo. Las composiciones estabilizadas pueden ser útiles en sistemas de refrigeración como sustitutos para fluidos de trabajo existentes con un potencial de calentamiento global más alto.

2. Descripción de la técnica relacionada

Las nuevas normas medioambientales sobre fluidos de trabajo han forzado a la industria de la refrigeración y el aire acondicionado a buscar nuevos fluidos de trabajo con bajo potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés).

Se están buscando fluidos de trabajo sustitutivos que tengan bajo GWP, no tengan toxicidad, no sean inflamables, tengan un coste razonable y un rendimiento de refrigeración excelente.

Se han propuesto fluoroolefinas como fluidos de trabajo, solas o en mezclas. Sin embargo, se ha observado que las fluoroolefinas pueden exhibir degradación cuando son expuestas a altas temperaturas o cuando entran en contacto con otros compuestos (p.ej., humedad, oxígeno, u otros compuestos con los que pueden sufrir reacciones de condensación). Esta degradación puede ocurrir cuando se usan fluoroolefinas como fluidos de trabajo en equipos de transferencia de calor (equipos de refrigeración o aire acondicionado, por ejemplo) o cuando se usan en alguna otra aplicación. Esta degradación puede ocurrir por cualquier número de mecanismos diferentes. En un caso, la degradación puede ser causada por inestabilidad de los compuestos a temperaturas extremas. En otros casos, la degradación puede ser causada por oxidación en presencia de aire que se ha filtrado inadvertidamente en el sistema. Cualquiera que sea la causa de tal degradación, debido a la inestabilidad de las fluoroolefinas, puede no ser práctico incorporar estas fluoroolefinas en los sistemas de refrigeración o aire acondicionado. Por lo tanto, para aprovechar las ventajas de los muchos otros atributos de las fluoroolefinas, se necesitan medios para reducir la degradación.

La solicitud de patente internacional WO 2005/103192 describe fosfitos como estabilizadores, y fosfatos halogenados como retardantes de llama, para composiciones que comprenden HFC-1234ze y CF_3I. Además la solicitud de patente internacional WO 2006/069362 describe ampliamente fosfatos, junto con un material de fosfito específico, Doverphos 213, como estabilizadores adicionales para composiciones de HFC-1234/CF_3I que ya contienen un estabilizador de dieno.

Compendio de la invención

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 que contienen fósforo específicos a las fluoroolefinas aumentará la estabilidad de las mismas en aplicaciones de sistemas de refrigeración o aire acondicionado.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende: a. al menos una fluoroolefina; y b. una cantidad eficaz de un estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado de tiofosfatos seleccionados del grupo que consiste en monotiofosfatos, ditiofosfatos, tiofosfatos de orden superior, ésteres de dialquiltiofosfato, y mezclas de estos; trifenilfosforotionatos butilados; y organofosfatos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos de amina, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, diarilfosfatos de alquilo, arilfosfatos de dialquilo, arilfosfatos alquilados, triarilfosfatos alquilados, fosfatos cíclicos, y mezclas de estos.

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 estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos definidos anteriormente, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos definidos anteriormente y mezclas de estos; y cualquiera de los compuestos adicionales seleccionados del grupo que consiste en terpenos y terpenoides, fulerenos, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, tereftalato de divinilo, tereftalato de difenilo, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los compuestos adicionales anteriores.

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 estabilizador que comprende al menos un compuesto estabilizador que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos definidos anteriormente, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos definidos anteriormente y mezclas de estos, 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 estabilizador que comprende un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos definidos anteriormente, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos definidos anteriormente y mezclas de estos.

También se proporciona un método para reducir la degradación de una composición que comprende al menos una fluoroolefina, en donde dicha degradación es causada por la presencia de aire inadvertido en un sistema de refrigeración, acondicionado o bomba de calor, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de un compuesto estabilizador que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos definidos anteriormente, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos definidos anteriormente y mezclas de estos, a la composición que comprende al 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 estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos definidos anteriormente, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos definidos anteriormente y mezclas de estos, 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 estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados y organofosfatos.

Estas composiciones tienen diversas utilidades en fluidos de trabajo, que incluyen agentes de soplado, disolventes, propelentes de aerosol, extintores de fuego, esterilizantes 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) por nombrar unos pocos.

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

Un disolvente es un fluido que retira una sustancia de un sustrato, o deposita un material sobre un sustrato, o lleva un material.

Un propelente de aerosol es una composición volátil de uno o más componentes que ejerce una presión mayor que 101,32 kPa (una atmósfera) para expeler un material desde un recipiente.

Un extintor de fuego es una composición volátil que extingue o suprime una llama.

Un esterilizante 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 (denominado también en la presente memoria fluido de transferencia de calor, composición de transferencia de calor o composición fluida de transferencia de calor) es un fluido de trabajo usado para llevar calor de una fuente de calor a un disipador de calor.

Un refrigerante es un compuesto o mezcla de compuestos que funciona como un fluido de transferencia de calor en un ciclo en donde el fluido sufre un cambio de fase de líquido a gas y a la inversa.

El término fluoroolefinas, como se emplea 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 aún otra realización las fluoroolefinas comprenden compuestos con 3 a 7 átomos de carbono. Las fluoroolefinas representativas incluyen, pero no se limitan a, todos los compuestos enumerados en la Tabla 1, la Tabla 2 y la Tabla 3.

Una realización de la presente invención utiliza fluoroolefinas que tienen la fórmula E- o Z-$R^1CH{=}CHR^2$ (Fórmula I), en donde R^1 y R^2 son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C_1 a C_6. Los ejemplos de grupos R^1 y R^2 incluyen, pero no se limitan a, CF_3, C_2F_5, $CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)CF_2CF_3$, $CF_2CF(CF_3)_2$, $C(CF_3)_3$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_2CF_2CF(CF_3)_2$, $C(CF_3)_2C_2F_5$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)CF_2CF_2C_2F_5$, y $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$. En una realización las fluoroolefinas de Fórmula I tienen al menos aproximadamente 4 átomos de carbono en la molécula. En otra realización, las fluoroolefinas de Fórmula I tienen al menos aproximadamente 5 átomos de carbono en la molécula. Se presentan compuestos de Fórmula I ilustrativos, no limitantes, en la Tabla 1.

TABLA 1

Código	Estructura	Nombre químico
F11E	$CF_3CH=CHCF_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno
F12E	$CF_3CH=CHC_2F_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno
F13E	$CF_3CH=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluorohex-2-eno
F13iE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)_2$	1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno
F22E	$C_2F_5CH=CHC_2F_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluorohex-3-eno
F14E	$CF_3CH=CH(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-2-eno
F14iE	$CF_3CH=CHCF_2CF-(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-2-eno
F14sE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)-C_2F_3$	1,1,1,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-4-(trifluorometil)hex-2-eno
F14tE	$CF_3CH=CHC(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4,4-bis-(trifluorometil)pent-2-eno
F23E	$C_2F_5CH=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-3-eno
F23iE	$C_2F_3CH=CHCF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-3-eno
F15E	$CF_3CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-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	$CF_3CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_3$	1,1,1,5,5,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hex-2-eno
F24E	$C_2F_3CH=CH(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-3-eno
F24iE	$C_2F_6CH=CHCF_2CF-(CF_3)_2$	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-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-4-eno
F34sE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	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
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	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,9,9,9-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-2,7-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	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4i4sE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4i4tE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	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-tetrakls(trifluorometil)hex-3-eno

Los compuestos de Fórmula I pueden prepararse 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 deshidroyodado después para formar $R^1CH=CHR^2$. Alternativamente, la olefina $R^1CH=CHR^2$ puede prepararse 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 $R^1CH=CH_2$.

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

Alternativamente, la reacción puede realizarse en modo semidiscontinuo, en el que el reaccionante de perfluoroalquiltrihidroolefina se añade al reaccionante de yoduro de perfluoroalquilo por medio de un aparato de adición adecuado tal como una bomba a la temperatura de reacción.

La relación de yoduro de perfluoroalquilo a perfluoroalquiltrihidroolefina debe estar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, preferiblemente de aproximadamente 1,5:1 a 2,5:1. Las relaciones menores que 1,5:1 tienden a dar como resultado grandes cantidades del aducto 2:1 como informan Jeanneaux, et al. en Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 4, páginas 261-270 (1974).

Las temperaturas preferidas para el contacto de dicho yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina están preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 150ºC a 300ºC, preferiblemente de aproximadamente 170ºC a aproximadamente 250ºC, y lo más preferiblemente de aproximadamente 180ºC a aproximadamente 230ºC.

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 puede recuperarse y purificarse preferiblemente por destilación antes de la etapa de deshidroyodación.

La etapa de deshidroyodación se lleva a cabo poniendo en contacto el trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica. Las sustancias básicas adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos (p.ej., hidróxido de sodio o hidróxido de potasio), óxidos de metales alcalinos (p.ej. óxido de sodio), hidróxidos de metales alcalinotérreos (p.ej., hidróxido de calcio), óxidos de metales alcalinotérreos (p.ej., óxido de calcio), alcóxidos de metales alcalinos (p.ej., metóxido de sodio o etóxido de sodio), amoniaco acuoso, amida de sodio, o mezclas de sustancias básicas tales como cal sodada. Las sustancias básicas preferidas son el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio. Dicho contacto del trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica puede tener lugar en fase líquida, preferiblemente en presencia de un disolvente capaz de disolver al menos una parte de ambos reaccionantes. Los disolventes adecuados para la etapa de deshidroyodación incluyen uno o más disolventes orgánicos polares tales como alcoholes (p.ej., metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, y butanol terciario), nitrilos (p.ej., acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo o adiponitrilo), dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, o sulfolano. La elección del disolvente puede depender del punto de ebullición del producto y la facilidad de separación de trazas del disolvente del producto durante la purificación. Típicamente, el etanol o el isopropanol son buenos disolventes para la reacción.

Típicamente, la reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo por adición de uno de los reaccionantes (bien la sustancia básica o bien el trihidroyodoperfluoroalcano) al otro reaccionante en un recipiente de reacción adecuado. Dicho recipiente de reacción puede estar fabricado a partir de vidrio, cerámica o metal, y preferiblemente se agita con un impulsor o mecanismo de agitación.

Las temperaturas adecuadas para la reacción de deshidroyodación son de aproximadamente 10ºC a aproximadamente 100ºC, preferiblemente de aproximadamente 20ºC a aproximadamente 70ºC. La reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo a presión ambiental o a presión reducida o elevada. Son dignas de mención reacciones de deshidroyodación en las que el compuesto de Fórmula I se separa por destilación del recipiente de reacción según se forma.

Alternativamente, la reacción de deshidroyodación puede realizarse poniendo en contacto una disolución acuosa de dicha sustancia básica con una disolución del trihidroyodoperfluoroalcano en uno o más disolventes orgánicos de polaridad más baja tales como un alcano (p.ej., hexano, heptano u octano), hidrocarburo aromático (p.ej., tolueno), hidrocarburo halogenado (p.ej., cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o percloroetileno), o éter (p.ej., éter dietílico, éter metilterc-butílico, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, diglima o tetraglima) en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores de transferencia de fase adecuados incluyen haluros de amonio cuaternario (p.ej., bromuro de tetrabutilamonio, hidrosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de trietilbencilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio, y cloruro de tricaprililmetilamonio), haluros de fosfonio cuaternario (p.ej., bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de tetrafenilfosfonio), o compuestos de poliéteres cíclicos conocidos en la técnica como éteres corona (p.ej., 18-corona-6 y 15-corona-5).

Alternativamente, la reacción de deshidroyodación puede realizarse en ausencia de disolvente añadiendo el trihidroyodoperfluoroalcano a una sustancia básica 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 reaccionantes. Típicamente la reacción de deshidroyodación es rápida y requiere aproximadamente 30 minutos a aproximadamente tres horas para completarse. El compuesto de Fórmula I puede recuperarse de la mezcla de reacción de deshidroyodación por separación de fases después de la adición de agua, por destilación, o por una combinación de estos.

En otra realización de la presente invención, las fluoroolefinas comprenden fluoroolefinas cíclicas (ciclo-[CX=CY(CZW)$_n$-] (Fórmula II), en donde 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 tienen al menos aproximadamente 3 átomos de carbono en la molécula. En otra realización, las fluoroolefinas de Fórmula II tienen al menos aproximadamente 4 átomos de carbono en la molécula. En aún otra realización, las fluoroolefinas de Fórmula II tienen al menos aproximadamente 5 átomos de carbono en la molécula. Se enumeran fluoroolefinas cíclicas de Fórmula II representativas en la Tabla 2.

TABLA 2

Fluoroolefinas cíclicas	Estructura	Nombre químico
FC-C1316cc	ciclo-CF_2CF_2CF=CF-	1,2,3,3,4,4-hexafluorociclobuteno
HFC-C1334cc	ciclo-CF_2CF_2CH=CH-	3,3,4,4-tetrafluorociclobuteno
HFC-C1436	ciclo-$CF_2CF_2CF_2CH$=CH-	3,3,4,4,5,5-hexafluorociclopenteno
FC-C1418y	ciclo-CF_2CF=$CFCF_2CF_2$-	1,2,3,3,4,4,5,5-octafluorociclopenteno
FC-C151-10y	ciclo-CF_2CF=$CFCF_2CF_2CF_2$-	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 la Tabla 2, o pueden comprender una combinación de compuestos de Fórmula I o Fórmula II.

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

TABLA 3

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1225ye	CF_3CF=CHF	1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1225zc	CF_3CH=CF_2	1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1225yc	CHF_2CF=CF_2	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1234ye	CHF_2CF=CHF	1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234yf	CF_3CF=CH_2	2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234ze	CF_3CH=CHF	1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234yc	CH_2FCF=CF_2	1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234zc	CHF_2CH=CF_2	1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1243yf	CHF_2CF=CH_2	2,3,3-trifluoro-1 -propeno
HFC-1243zf	CF_3CH=CH_2	3,3,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243yc	CH_3CF=CF_2	1,1,2-trifluoro-1-propeno
HFC-1243zc	CH_2FCH=CF_2	1,1,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243ye	CH_2FCF=CHF	1,2,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243ze	CHF_2CH=CHF	1,3,3-trifluoro-1-propeno
FC-1318my	CF_3CF=$CFCF_3$	1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno
FC-1318cy	CF_3CF_2CF=CF_2	1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno
HFC-1327my	CF_3CF=$CHCF_3$	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno
HFC-1327ye	CHF=$CFCF_2CF_3$	1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327py	CHF_2CF=$CFCF_3$	1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno
HFC-1327et	$(CF_3)_2C$=CHF	1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno
HFC-1327cz	CF_2=$CHCF_2CF_3$	1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327cye	CF_2=$CFCHFCF_3$	1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327cyc	CF_2=$CFCF_2CHF_2$	1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1336yf	CF_3CF_2CF=CH_2	2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336ze	CHF=$CHCF_2CF_3$	1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336eye	CHF=$CFCHFCF_3$	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno

HFC-1336eyc	$CHF=CFCF_2CHF_2$	1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336pyy	$CHF_2CF=CFCHF_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336qy	$CH_2FCF=CFCF_3$	1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336pz	$CHF_2CH=CFCF_3$	1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336mzy	$CF_3CH=CFCHF_2$	1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336qc	$CF_2=CFCF_2CH_2F$	1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336pe	$CF_2=CFCHFCHF_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336ft	$CH_2=C(CF_3)_2$	3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno
HFC-1345qz	$CH_2FCH=CFCF_3$	1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345mzy	$CF_3CH=CFCH_2F$	1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345fz	$CF_3CF_2CH=CH_2$	3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345mzz	$CHF_2CH=CHCF_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345sy	$CH_3CF=CFCF_3$	1,1,1,2,3-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345fyc	$CH_2=CFCF_2CHF_2$	2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345pyz	$CHF_2CF=CHCHF_2$	1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345cyc	$CH_3CF_2CF=CF_2$	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345pyy	$CH_2FCF=CFCHF_2$	1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345eyc	$CH_2FCF_2CF=CF_2$	1,2,3,3,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345ctm	$CF_2=C(CF_3)(CH_3)$	1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno
HFC-1345ftp	$CH_2=C(CHF_2)(CF_3)$	2-(difluorometil)-3.3,3-trifluoro-1-propeno
HFC1345fye	$CH_2=CFCHFCF_3$	2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eyf	$CHF=CFCH_2CF_3$	1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eze	$CHF=CHCHFCF_3$	1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345ezc	$CHF=CHCF_2CHF_2$	1,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eye	$CHF=CFCHFCHF_2$	1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1354fzc	$CH_2=CHCF_2CHF_2$	3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno
HFC-1354ctp	$CF_2=C(CHF_2)(CH_3)$	1,1,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno
HFC-1354etm	$CHF=C(CF_3)(CH_3)$	1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno
NFC-1354tfp	$CH_2=C(CHF_2)_2$	2-(difluorometil)-3,3-difluoro-1-propeno
HFC-1354my	$CF_3CF=CHCH_3$	1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno
HFC-1354mzy	$CH_3CF=CHCF_3$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno
FC-141-10myy	$CF_3CF=CFCF_2CF_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno
FC-141-10cy	$CF_2=CFCF_2CF_2CF_3$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno
HFC-1429mzt	$(CF_3)_2C=CHCF_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1429myz	$CF_3CF=CHCF_2CF_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429mzy	$CF_3CH=CFCF_2CF_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429eyc	$CHF=CFCF_2CF_2CF_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429czc	$CF_2=CHCF_2CF_2CF_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429cycc	$CF_2=CFCF_2CF_2CHF_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429pyy	$CHF_2CF=CFCF_2CF_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno

HFC-1429myyc	$CF_3CF=CFCF_2CHF_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429myye	$CF_3CF=CFCHFCF_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429eyym	$CHF=CFCF(CF_3)_2$	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1429cyzm	$CF_2=CFCH(CF_3)_2$	1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1429mzt	$CF_3CH=C(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1429czym	$CF_2=CHCF(CF_3)_2$	1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438fy	$CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$	2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno
HFC-1438eycc	$CHF=CFCF_2CF_2CHF_2$	1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno
HFC-1438ftmc	$CH_2=C(CF_3)CF_2CF_3$	3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438czzm	$CF_2=CHCH(CF_3)_2$	1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438ezym	$CHF=CHCF(CF_3)_2$	1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438ctmf	$CF_2=C(CF_3)CH_2CF_3$	1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447fzy	$(CF_3)_2CFCH=CH_2$	3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447fz	$CF_3CF_2CF_2CH=CH_2$	3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447fycc	$CH_2=CFCF_2CF_2CHF_2$	2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447czcf	$CF_2=CHCF_2CH_2CF_3$	1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447mytm	$CF_3CF=C(CF_3)(CH_3)$	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno
HFC-1447fyz	$CH_2=CFCH(CF_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447ezz	$CHF=CHCH(CF_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447qzt	$CH_2FCH=C(CF_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1447syt	$CH_3CF=C(CF_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1456szt	$(CF_3)_2C=CHCH_3$	3-(trifluorometil)-4,4,4-trifluoro-2-buteno
HFC-1456szy	$CF_3CF_2CF=CHCH_3$	3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno
HFC-1456mstz	$CF_3C(CH_3)=CHCF_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno
HFC-1456fzce	$CH_2=CHCF_2CHFCF_3$	3,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-penteno
HFC-1456ftmf	$CH_2=C(CF_3)CH_2CF_3$	4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
FC-151-12c	$CF_3(CF_2)_3CF=CF_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-1-hexeno (o perfluoro-1-hexeno)
FC-151-12mcy	$CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno (o perfluoro-3-hexeno)
FC-151-12mmtt	$(CF_3)_2C=C(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno
FC-151-12mmzz	$(CF_3)_2CFCF=CFCF_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-152-11mmtz	$(CF_3)_2C=CHC_2F_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-152-11mmyyz	$(CF_3)_2CFCF=CHCF_3$	1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
PFBE (o HFC-1549fz)	$CF_3CF_2CF_2CF_2CH=CH_2$	3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno (o perfluorobutiletileno)
HFC-1549fztmm	$CH_2=CHC(CF_3)_3$	4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1549mmtts	$(CF_3)_2C=C(CH_3)(CF_3)$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno

HFC-1549fycz	$CH_2=CFCF_2CH(CF_3)_2$	2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno
HFC-1549myts	$CF_3CF=C(CH_3)CF_2CF_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno
HFC-1549mzzz	$CF_3CH=CHCH(CF_3)_2$	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-1558szy	$CF_3CF_2CF_2CF=CHCH_3$	3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno
HFC-1558fzccc	$CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CHF_2$	3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-2-hexeno
HFC-1558mmtzc	$(CF_3)_2C=CHCF_2CH_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-1558ftmf	$CH_2=C(CF_3)CH_2C_2F_6$	4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno
HFC-1567fts	$CF_3CF_2CF_2C(CH_3)=CH_2$	3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno
HFC-1567szz	$CF_3CF_2CF_2CH=CHCH_3$	4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno
HFC-1567fzfc	$CH_2=CHCH_2CF_2C_2F_5$	4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno
HFC-1567sfyy	$CF_3CF_2CF=CFC_2H_5$	1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno
HFC-1567fzfy	$CH_2=CHCH_2CF(CF_3)_2$	4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno
HFC-1567myzzm	$CF_3CF=CHCH(CF_3)(CH_3)$	1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno
HFC-1567mmtyf	$(CF_3)_2C=CFC_2H_5$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
FC-161-14myy	$CF_3CF=CFCF_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno
FC-161-14mcyy	$CF_3CF_2CF=CFCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno
HFC-162-13mzy	$CF_3CH=CFCF_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno
HFC162-13myz	$CF_3CF=CHCF_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno
HFC-162-13mczy	$CF_3CF_2CH=CFCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno
HFC-162-13mcyz	$CF_3CF_2CF=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno
PEVE	$CF_2=CFOCF_2CF_3$	éter pentafluoroetiltrifluorovinílico
PMVE	$CF_2=CFOCF_3$	éter trifluorometiltrifluorovinilico

Los compuestos enumerados en la Tabla 2 y la Tabla 3 están disponibles en el mercado o pueden prepararse por procedimientos conocidos en la técnica o descritos en la presente memoria.

El 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno puede prepararse a partir de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano ($CHF_2CH_2CHFCF_3$) por deshidrofluoración sobre KOH sólido en fase de 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. El 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno puede prepararse a partir de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano ($CF_3CHICH_2CF_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60ºC. La síntesis de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano puede llevarse a cabo por reacción de yoduro de perfluorometilo (CF_3I) y 3,3,3-trifluoro-propeno ($CF_3CH=CH_2$) a aproximadamente 200ºC bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

El 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropentano ($CF_3CF_2CF_2CH_2CH_3$) usando KOH sólido o sobre un catalizador de carbono a 200-300ºC. El 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropentano puede prepararse por hidrogenación de 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno ($CF_3CF_2CF_2CH=CH_2$).

El 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3,4-heptafluorobutano ($CH_2FCF_2CHFCF_3$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,4,4-heptafluorobutano ($CHF_2CH_2CF_2CF_3$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4,4-heptafluorobutano ($CF_3CH_2CF_2CHF_2$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3-hexafluorobutano ($CH_2FCH_2CF_2CF_3$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4-hexafluorobutano ($CF_3CH_2CF_2CH_2F$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno puede prepararse haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($CF_3CH_2CF_2CH_3$) con KOH acuoso a 120ºC.

El 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno puede prepararse a partir de ($CF_3CHICH_2CF_2CF_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60ºC. La síntesis de 4-yodo-1,1,1,2,2,5,5,5-octafluoropentano puede llevarse a cabo por reacción de yoduro de perfluoroetilo (CF_3CF_2I) y 3,3,3-trifluoropropeno a aproximadamente 200ºC bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

El 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno puede prepararse a partir de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-yodohexano ($CF_3CF_2CHICH_2CF_2CF_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60ºC. 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 (CF_3CF_2I) y 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($CF_3CF_2CH=CH_2$) a aproximadamente 200ºC bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

El 1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno puede prepararse por la deshidrofluoración de 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-yodo-2-(trifluorometil)-pentano ($CF_3CHICH_2CF(CF_3)_2$) con KOH en isopropanol. El ($CF_3CHICH_2CF(CF_3)_2$) se prepara a partir de la reacción de $(CF_3)_2CFI$ con $CF_3CH=CH_2$ a alta temperatura, tal como aproximadamente 200ºC.

El 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno puede prepararse por la reacción de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ($CF_3CH=CHCF_3$) con tetrafluoroetileno ($CF_2=CF_2$) y pentafluoruro de antimonio (SbF_5).

El 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,2,2,3,3-hexafluorobutano sobre alúmina fluorada a temperatura elevada.

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

El 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno puede prepararse por deshidrofluoración de 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentano sobre alúmina fluorada a temperatura elevada.

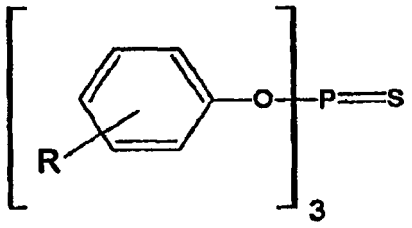
Muchos de los compuestos de Fórmula I, Fórmula II, la Tabla 1, la Tabla 2 y la Tabla 3 existen como diferentes isómeros configuracionales o estereoisómeros. Cuando el isómero específico no está designado, la presente invención pretende incluir todos los isómeros configuracionales individuales, estereoisómeros individuales, o cualquier combinación de estos. Por ejemplo, F11E pretende representar el isómero *E*, isómero *Z*, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier relación. Como otro ejemplo, HFC-1225ye pretende representar el isómero *E*, isómero *Z*, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier relación.

La composición de la presente invención comprende además al menos un estabilizador que contiene fósforo. El estabilizador que contiene fósforo se selecciona del grupo que consiste en tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los estabilizadores anteriores enumerados en este párrafo.

En una realización particular, la presente invención proporciona además 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 al menos un estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos y mezclas de estos.

Los estabilizadores de tiofosfatos de la presente invención son compuestos derivados de ácidos fosfóricos sustituyendo azufre divalente por uno o más átomos de oxígeno. Estos pueden ser monotiofosfatos, ditiofosfatos o tiofosfatos de orden superior. Un ditiofosfato representativo está disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals, de Basilea, Suiza (en lo sucesivo “Ciba”) bajo la marca registrada Irgalube® 63. En otra realización, los tiofosfatos incluyen ésteres de dialquiltiofosfato. Un estabilizador de éster de dialquiltiofosfato representativo está disponible en el mercado en Ciba bajo la marca registrada Irgalube® 353.

Los estabilizadores de trifenilfosforotionatos butilados de la presente invención son preferiblemente como representa la Fórmula A.



Fórmula A

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

Los estabilizadores de organofosfatos adecuados para el uso como estabilizador según la presente invención son fosfatos de amina, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, fosfatos de alquilo-arilo mixtos (alquildiarilo, dialquilarilo o arilo alquilado), fosfatos de triarilo alquilados y fosfatos cíclicos, y mezclas de estos.

Un fosfato de amina representativo está disponible en el mercado en Ciba bajo la marca registrada Irgalube® 349. Los fosfatos de trialquilo representativos incluyen: fosfato de trimetilo ($(CH_3)_3PO_4$, Cas reg. no. 512-56-1); fosfato de trietilo ($(CH_3CH_2)_3PO_4$, Cas reg. no. 78-40-0); fosfato de tributilo ($(C_4H_9)_3PO_4$, CAS reg. no. 126-73-8); fosfato de trioctilo ($(C_5H_{17})_3PO_4$, CAS reg. no. 1806-54-8); y fosfato de tri(2-etilhexilo) ($(CH_3CH(C_2H_5)(CH_2)_4)_3PO_4$, CAS reg. no. 78-42-2). Los fosfatos de triarilo representativos incluyen: fosfato de trifenilo ($(C_6H_5O)_3PO$, CAS reg. no. 115-86-6); fosfato de tricresilo (TCP, $(CH_3C_6H_4O)_3PO$, CAS reg. no. 1330-78-5); y fosfato de trixilenilo ($((CH_3)_2C_6H_3O)_3PO$, CAS reg. no. 25155-23-1). Los fosfatos de alquilo-arilo mixtos representativos incluyen: fosfato de isopropilfenilfenilo (IPPP, $(C_6H_5O)_2((CH_3)_2CHO)PO$, CAS reg. no. 68782-95-6) y fosfato de bis(t-butilfenil)fenilo (TBPP, $(C_6H_5O)_2((CH_3)_3C)PO$, CAS reg. no. 65652-41-7). Tales compuestos de fósforo. Todos los estabilizadores de organofosfato enumerados en este párrafo están disponibles en múltiples proveedores 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 butilado, fosfato de trifenilo terc-butilado, fosfatos de trifenilo isopropilado. Los fosfatos de triarilo alquilado representativos disponibles en el mercado incluyen un fosfato de trifenilo butilado, disponible en el mercado en Akzo Nobel (Arnhem, Países Bajos) bajo la marca registrada Syn-O-Ad® 8784; un fosfato de trifenilo terc-butilado disponible en el mercado en Great Lakes Chemical Corporation (GLCC, West Lafayette, IN) bajo la marca registrada Durad® 620; y fosfatos de trifenilo isopropilado, también disponible en el mercado en GLCC bajo las marcas registradas Durad® 220 y 110.

La composición de la presente invención puede comprender un compuesto estabilizador adicional seleccionado de una clase diferente de compuesto. Este estabilizador adicional se selecciona del grupo que consiste en fosfitos, fenoles, terpenos, terpenoides, fulerenos, perfluoropoliéteres funcionalizados, aromáticos polioxialquilados, aromáticos alquilados, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, nitrometano, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo, tereftalato de divinilo, y tereftalato de difenilo, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los estabilizadores enumerados en este párrafo, y además, mezclas de cualquier estabilizador o combinación de estabilizadores enumerados en este párrafo con cualquiera de los estabilizadores o combinación de los estabilizadores que contienen fósforo descritos anteriormente.

En una realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un fosfito. Los estabilizadores de fosfito pueden derivarse 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 fosfito de isodecildifenilo. El fosfito de tris-(di-terc-butilfenilo) se vende bajo la marca registrada Irgafos® 168, el fosfito de fosfito de di-n-octilo se vende bajo la marca registrada Irgafos® OPH, y el fosfito de isodecilfenilo se vende bajo la marca registrada Irgafos® DDPP, todos de Ciba.

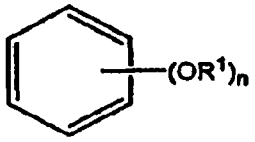
En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un fenol. Los estabilizadores de fenol comprenden cualquier compuesto de fenol sustituido o no sustituido, incluyendo fenoles que comprenden uno o más grupos sustituyentes alifáticos cíclicos, de cadena lineal o ramificada, sustituidos o no sustituidos, tales como monofenoles alquilados que incluyen 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, que incluyen t-butilhidroquinona, otros derivados de hidroquinona; y similares, éteres de tiodifenilo hidroxilados, que incluyen 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, alquiliden-bisfenoles, que incluyen: 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); derivados de 2,2'- o 4,4-bifenoldioles; 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- o 4,4- bifenildioles que incluyen 2,2'-metilenbis(4-etil-6-terc-butilfenol); hidroxitolueno butilado (BHT), bisfenoles que comprenden heteroátomos, que incluyen 2,6-di-terc-alfa-dimetilamino-p-cresol, 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol); y similares; acilaminofenoles; 2,6-di-

terc-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuros, que incluyen: sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencilo); sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo); y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los estabilizadores de fenol enumerados en este párrafo.

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un terpeno. Los terpenos comprenden compuestos hidrocarbonados caracterizados por estructuras que contienen más que una unidad de isopreno (2-metil-1,3-butadieno) repetitiva. Los terpenos representativos incluyen, pero no se limitan a, mirceno (2-metil-6-metil-enocta-1,7-dieno); aloocimeno, beta-ocimeno, terebeno, limoneno (en particular d-limoneno), retinal, pineno, mentol, geraniol, farnesol, fitol, Vitamina A, terpineno, delta-3-careno, terpinoleno, felandreno, fencheno, dipenteno, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los estabilizadores de terpeno enumerados en este párrafo. Los estabilizadores de terpeno están disponibles en el mercado o pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica o aislarse de fuentes naturales.

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un terpenoide. Los terpenoides comprenden productos naturales y compuestos relacionados caracterizados por estructuras que contienen más que una unidad de isopreno repetitiva y habitualmente contienen oxígeno. Los terpenoides representativos incluyen carotenoides, tales como licopeno (CAS reg. no. [502-65-8]), beta caroteno (CAS reg. no. [7235-40-7]), y xantofilas, es decir, zeaxantina (CAS reg. no. [144-68-3]); retinoides, tales como hepaxantina (CAS reg. no. [512-39-0]), e isotretinoina (CAS reg. no. [4759-48-2]); abietano (CAS reg. no. [640-43-7]); ambrosano (CAS reg. no. [24749-18-6]); aristolano (CAS reg. no. [29788-49-6]); atisano (CAS reg. no. [24379-83-7]); beyerano (CAS reg. no. [2359-83-3]), bisabolano (CAS reg. no. [29799-19-7]); bornano (CAS reg. no. [464-15-3]); cariofilano (CAS reg. no. [20479-00-9]); cedrano (CAS reg. no. [13567-54-9]); damarano (CAS reg. no. [545-22-2]); drimano (CAS reg. no. [5951-58-6]); eremofilano (CAS reg. no. [3242-05-5]); eudesmano (CAS reg. no. [473-11-0]); fenchano (CAS reg. no. [6248-88-0]); gammacerano (CAS reg. no. [559-65-9]); germacrano (CAS reg. no. [645-10-3]); gibbano (CAS reg. no. [6902-95-0]); grayanotoxano (CAS reg. no. [39907-73-8]); guaiano (CAS reg. no. [489-80-5]); himachalano (CAS reg. no. [20479-45-2]); hopano (CAS reg. no. [471-62-5]); humulano (CAS reg. no. [430-19-3]); kaurano (CAS reg. no. [1573-40-6]); labdano (CAS reg. no. [561-90-0]); lanostano (CAS reg. no. [474-20-4]); lupano (CAS reg. no. [464-99-3]); p-mentano (CAS reg. no. [99-82-1]); oleanano (CAS reg. no. [471-67-0]); ofiobolano (CAS reg. no. [20098-65-1]); picrasano (CAS reg. no. [35732-97-9]); pimarano (CAS reg. no. [30257-03-5]); pinano (CAS reg. no. [473-55-2]); podocarpano (CAS reg. no. [471-78-3]); protostano (CAS reg. no. [70050-78-1]); rosano (CAS reg. no. [6812-82-4]); taxano (CAS reg. no. [1605-68-1]); thujano (CAS reg. no. [471-12-5]); trichotecano (CAS reg. no. [24706-08-9]), ursano (CAS reg. no. [464-93-7]), y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los terpenoides enumerados en este párrafo. Los terpenoides de la presente invención están disponibles en el mercado o pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica o pueden aislarse de fuentes existentes en la naturaleza.

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un fulereno. Los fulerenos comprenden jaulas de carbono cerradas que están unidas como anillos de carbono hexagonales (benceno) enlazados unos a otros en parte por medio de pentágonos. La relación entre el número de ápices (a, átomos de carbono) y anillos de carbono hexagonales (n) (los anillos de pentágonos siempre son 12) se da por: a = 2(n+10). Aunque esta fórmula proporciona todas las estructuras teóricas, sólo serán estables las moléculas con tensión y distorsión relativamente bajas. Los fulerenos representativos incluyen, pero no se limitan a, Buckminster-fulereno (C60, o "buckybola", CAS reg. no. [99685-96-8]), y [5,6]fulereno-C_{70} (C70, CAS reg. no. [115383-22-7]), fulereno-C_{76} (CAS reg. no. [135113-15-4]), fulereno-C_{78} (CAS reg. no. [136316-32-0]), y fulereno-C_{84} (CAS reg. no. [135113-16-5]), y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los estabilizadores de fulereno enumerados en este párrafo. Los fulerenos están disponibles en el mercado. En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un éter de arilalquilo. Los estabilizadores de éteres de arilalquilo comprenden compuestos representados por la Fórmula B, en donde n es 1, 2 o 3 y R^1 es un grupo alquilo de 1 a 16 átomos de carbono.



Fórmula B

Los éteres de arilalquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, anisol, 1,4-dimetoxibenceno, 1,4-dietoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los éteres de arilalquilo enumerados en este párrafo.

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un perfluoropoliéter, en particular perfluoropoliéteres funcionalizados. Los perfluoropoliéteres funcionalizados comprenden fosfatos de arilo, fosfonatos de arilo y sales de estos parcialmente esterificados que contienen perfluoroalquilo y que contienen fósforo, que contienen o bien (i) un grupo enlazante de óxido de mono- o polialquileno entre el fósforo y un grupo fluorocarbono, o bien (ii) ningún grupo enlazante entre el fósforo y el grupo fluorocarbono, como se describe en la patente de EE.UU. Nº 6.184.187, y referencias en la misma. Adicionalmente, los estabilizadores de perfluoropoliéteres

funcionalizados pueden ser compuestos representados por la Fórmula A anterior, que contienen una cadena lateral de perfluoroalquilo o bien perfluoropoliéter. Además, los estabilizadores de perfluoropoliéteres funcionalizados pueden ser alcoholes alquílicos de perfluoropoliéteres que comprenden un segmento de perfluoropoliéter y uno o más segmentos de alcoholes que tienen una fórmula general, $-CH_2(C_qH_{2q})OH$, en donde $-C_qH_{2q}$ representa un radical alquilo divalente lineal o ramificado donde q es un número entero de 1 a aproximadamente 10 como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. Nº US 2006/0287559.

En otra realización, los estabilizadores de perfluoropoliéteres funcionalizados de la presente invención pueden comprender composiciones de ari-pnictogenos sustituidos que tienen la estructure $[R_f^1-(C_tR_{(u+v)})]_mE(O)_n(C_tR^1_{(u+v+1)})_{(3-m)}$, en donde R_f^1 es una cadena de fluoropoliéter que tiene un peso fórmula que varía de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000, comprende unidades repetitivas, y se selecciona del grupo que consiste en:

(a) $J-O-(CF(CF_3)CF_2O)_c(CFXO)_dCFZ-$;

(b) $J^1O-(CF_2CF_2O)_e(CF_2O)_fCFZ^1-$;

(c) $J^2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_jCF(CF_3)CF_2-$;

(d) $J^3-O-(CQ_2-CF_2CF_2-O)_k-CQ_2-CF_2-$;

(e) $J^3=O-(CF(CF_3)CF_2O)_g(CF_2CF_2O)_h(CFXO)_i-CFZ-$;

(f) $J^4-O-(CF_2CF_2O)_rCF_2-$; y

(h) combinaciones de dos o más de estos, en donde:

J es un grupo fluoroalquilo seleccionado del grupo que consiste en CF_3, C_2F_5, C_3F_7, CF_2Cl, C_2F_4Cl, C_3F_6Cl, y combinaciones de dos o más de estos;

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

X es F, CF_3, o combinaciones de estos;

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, C_2F_4Cl, y combinaciones de dos o más de estos;

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

Z^1 es F o Cl;

J^2 es C_2F_5, C_3F_7, o combinaciones de estos;

j es un número medio tal que el peso fórmula de R_f varía 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 estos;

k es un número medio tal que el peso fórmula de R_f varía de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;

cada Q es independientemente F, Cl, o H;

g, h y i son números tales que (g + h) varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, la relación de i:(g + h) varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5;

J^4 es CF_3, C_2F_5, o combinaciones de estos;

r es un número medio tal que el peso fórmula de R_f varía de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000; y

cada R y R^1 es independientemente H, un alquilo C_1-C_{10}, un halógeno, OR_3, OH, SO_3M, NR^2_2, R^3OH, R^3SO_3M, $R^3NR^2_2$, R^3NO_2, R^3CN, $C(O)OR^3$, C(O)OM, $C(O)R^3$, o $C(O)NR^2_2$, o combinaciones de dos o más de estos;

en donde

R^2 es independientemente H, alquilo C_1-C_{10}, o combinaciones de dos o más de estos;

R^3 es un alquilo C_1-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;

v es independientemente 2 o bien 4;

n es 0 o 1;

E es P, As, o Sb; y

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

En otra realización, los estabilizadores de perfluoropoliéteres funcionalizados de la presente invención pueden comprender arilperfluoropoliéteres, que son arilperfluoropoliéteres monofuncionales que tienen la fórmula de R_f-$(Y)_a$-$(C_tR_{(u+v)})$-$(O$-$C_tR^1{}_{(u+v)})_b$-R, arilperfluoropoliéteres difuncionales que tienen la fórmula de $R_f{}^1$-$[(Y)_a$-$(C_tR_{(u+v)})$-$(O$-$C_tR^1{}_{(u+v)})_b$-$R]_2$, o combinaciones de estos, en donde;

cada uno de R_f y $R_f{}^1$ tiene un peso fórmula de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;

R_f comprende unidades repetitivas seleccionadas del grupo que consiste en

(a) J-O-$(CF(CF_3)CF_2O)_c(CFXO)_dCFZ$-,

(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_2-$O)_k$-CQ_2-,

(e) J^3-O-$(CF(CF_3)CF_2O)_g(CF_2CF_2O)_h(CFX$-$O)_l$-CFZ-,

(f) J^4-O-$(CF_2CF_2O)_{k'}CF_2$-, y

(g) combinaciones de dos o más de estos; y

donde

las unidades con fórmulas CF_2CF_2O y CF_2O están distribuidas aleatoriamente 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 estos;

c y d son números tales que la relación c/d varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5;

X es -F, $-CF_3$, o combinaciones de estos;

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 estos;

e y f son números tales que la relación e/f varía de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5;

J^2 es $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, o combinaciones de estos;

j es un número medio tal que el peso fórmula de R_f varía 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 estos;

k es un número medio tal que el peso fórmula de R_f varía de aproximadamente 400 a aproximadamente 15.000;

cada Q es independientemente -F, -Cl, o -H;

g, h y i son números tales que (g + h) varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, la relación i/(g + h) varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5;

J^4 es CF_3, C_2F_5, o combinaciones de estos;

k' es un número medio tal que el peso fórmula de R_f varía 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 estos; excepto que cuando b =

0, R no puede ser cuatro átomos de hidrógeno y -OH, o -Br, o $-NH_2$; o R no puede ser únicamente H o $-NO_2$, o combinaciones de estos;

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 estos a condición de 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 $-NO_2$;

cada R^3 es independientemente H, alquilo C_1-C_{10}, o combinaciones de dos o más de estos;

R^4 es un alquilo C_1-C_{10};

M es un hidrógeno o ión metálico;

a es 0 o 1;

b es 0-5;

Y es un radical divalente $-CH_2OCH_2-$, $-(CH_2)_o-O-$, $-(CF_2)_n-$, $-CF_2O-$,$-CF_2OCF_2-$, -C(O)-, -C(S)-, o combinaciones de dos o más de estos;

n es aproximadamente 1 a aproximadamente 5;

o es aproximadamente 2 a aproximadamente 5;

t es igual a 6+u;

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

v es independientemente 2 o bien 4;

R_f^1 es $-(CF_2CF_2O)_e(CF_2O)_fCF_2-$, $-(C_3F_6O)_p(CF_2CF_2O)_q(CFXO)_rCF_2-$,

$-(CF_2CF_2O)(C_3F_6O)_wCF(CF_3)-$, $-CF(CF_3)O(C_3F_6O)_w-R_f^2-O(C_3F_6O)_wCF(CF_3)-$,

$-((CQ_2)CF_2CF_2O)_sCF_2CF_2-$, o combinaciones de dos o más de estos;

donde

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

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

cada w es independientemente 2 a 45;

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

m es 1-10; y

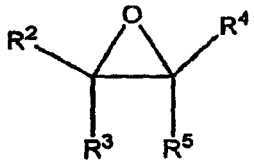
s es un número medio tal que el peso fórmula de R_f^1 varía de 400 a 15.000, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. Nº US 2007/0049502.

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un aromático polioxialquilado. Los aromáticos polioxialquilados son compuestos representados por la Fórmula B en donde el grupo R^1 es un grupo polioxialquilado que comprende al menos un resto $-CH_2CH_2O-$.

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un aromático alquilado. Los aromáticos alquilados representativos que pueden usarse como estabilizadores adicionales según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, lubricantes de alquilbenceno, tanto ramificados como lineales, disponibles en el mercado bajo las marcas registrada Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® (alquilbencenos lineales) 500, De Shrieve Chemicals, y HAB 22 (alquilbenceno ramificado) vendido por Nippon Oil.

En otra realización, el estabilizador 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 (CAS reg. no. [75-56-9]), óxido de 1,2-butileno (CAS reg. no. [106-88-7]), éter butilfenilglicidílico, éter pentilfenilglicidílico, éter hexilfenilglicidílico, éter heptilfenilglicidílico, éter octilfenilglicidílico, éter nonilfenilglicidílico, éter decilfenilglicidílico, éter glicidilmetilfenílico, diéter 1,4-glicidilfenílico, éter 4-metoxifenilglicidílico, éter naftilglicidílico, diéter 1,4-diglicidilnaftílico, éter butilfenilglicidílico, éter n-butilglicidílico, éter isobutilglicidílico, éter hexanodioldiglicidílico, éter alilglicidílico, éter polipropilenglicoldiglicidílico, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los epóxidos anteriores enumerados en este párrafo.

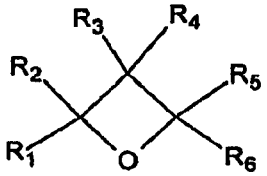
En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un epóxido fluorado. Los epóxidos fluorados comprenden compuestos representados por la Fórmula C, en donde cada uno de R^2 a R^5 es H, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o fluoroalquilo de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que al menos uno de R^2 a R^5 es un grupo fluoroalquilo.



Fórmula C

Los estabilizadores de epóxidos fluorados representativos incluyen, pero no se limitan a, trifluorometiloxirano y 1,1-bis(trifluorometil)oxirano, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los estabilizadores de epóxidos fluorados anteriores. Tales compuestos pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo por métodos descritos en Journal of Fluorine Chemistry, volumen 24, páginas 93-104 (1984), Journal of Organic Chemistry, volumen 56, páginas 3187 a 3189 (1991), y Journal of Fluorine Chemistry, volumen 125, páginas 99-105 (2004).

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un oxetano. Los estabilizadores de oxetano comprenden compuestos con uno o más grupos oxetano. Estos compuestos se representan por la Fórmula D, en donde R_1-R_6 son los mismos o diferentes y pueden seleccionarse de hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido.



Fórmula D

Los estabilizadores 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 estos, que significan mezclas de cualquiera de los oxetanos enumerados en este párrafo.

Según otra realización, los estabilizadores adicionales de la presente invención comprenden ácido ascórbico (CAS re. No. [50-81-7]).

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

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

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un tioéter. Los tioéteres incluyen, pero no se limitan a, sulfuro de bencilfenilo (CAS reg. no. [831-91-4]), sulfuro de difenilo (CAS reg. no. [139-66-2]), 3,3'-

tiodipropionato de dioctadecilo, disponible en el mercado en Ciba bajo la marca registrada Irganox® PS 802 (Ciba) y 3,3'-tiopropionato de didodecilo, disponible en el mercado en Ciba bajo la marca registrada Irganox® PS 800 (Ciba), y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los tioéteres enumerados en este párrafo.

En otra realización, el estabilizador 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 estabilizadores de aminas comprenden dialquilaminas, que incluyen (N-(1-metiletil)-2-propilamina, CAS reg. no. [108-18-9]). En otra realización, los estabilizadores de aminas incluyen antioxidantes de aminas impedidas. Los antioxidantes de aminas impedidas incluyen aminas derivadas de compuestos de piperidina sustituida, en particular derivados de un compuesto de piperidilo, piperidinilo, piperazinona o alcoxipiperidinilo sustituido con alquilo. Los antioxidantes de aminas impedidas 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) (CAS reg. no. [41556-26-7]); sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), tal como la amina impedida disponible en el mercado bajo la marca registrada Tinuvin® 770, de Ciba; succinato de poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidilo (CAS reg. no. [65447-77-0]), tal como el disponible en el mercado bajo la marca registrada Tinuvin® 622LD, de Ciba; parafenilendiaminas 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(alquilo de sebo hidrogenado)amina. Algunas otros antioxidantes de aminas impedidas incluyen el antioxidante de amina disponible en el mercado en Ciba bajo la marca registrada Tinuvin® 765, o disponible en el mercado en Mayzo, Inc. bajo 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 estabilizador adicional puede comprender nitrometano (CH_3NO_2) CAS reg. no. [75-52-5].

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

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un derivado de benzofenona. Los derivados de benzofenona comprenden benzofenona, que puede estar sustituida con grupos laterales que incluyen 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 fenilo, grupos nitro, o cualesquiera combinaciones de tales grupos. Los estabilizadores de 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(dimetilamina)benzofenona; 4,4'-diclorobenzofenona; 4,4'-difluorobenzofenona; 4,4'-dihidroxibenzofenona; y 4,4'-dimetoxibenzofenona, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los derivados de benzofenona enumerados en este párrafo.

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

En otra realización, el estabilizador adicional puede comprender al menos un tereftalato. Los tereftalatos que pueden usarse como estabilizadores adicionales según la presente invención incluyen tereftalato de divinilo (CAS reg. no. [13486-19-0] y tereftalato de difenilo (CAS reg. no. [1539-04-4], y mezclas de los ácidos tereftálicos anteriores.

Pueden usarse en la presente invención compuestos estabilizadores que contienen fósforo individuales. Alternativamente, pueden combinarse múltiples compuestos estabilizadores que contienen fósforo en cualquier proporción para servir como mezcla de estabilizadores. La mezcla de estabilizadores puede contener múltiples compuestos estabilizadores de la misma clase de compuestos, o múltiples compuestos estabilizadores de diferentes clases de compuestos. Por ejemplo, una mezcla de estabilizadores puede contener 2 o más compuestos que contienen fósforo, o uno o más compuestos que contienen fósforo en combinación con uno o más compuestos estabilizadores adicionales (p.ej., lactonas, aminas o fenoles, por ejemplo).

Adicionalmente, algunos de los compuestos estabilizadores existen como múltiples isómeros configuracionales o estereoisómeros. Pueden usarse isómeros individuales o isómeros múltiples del mismo compuesto en cualquier

proporción para preparar la mezcla de estabilizadores. Además, pueden combinarse isómeros individuales o múltiples de un compuesto dado en cualquier proporción con cualquier número de otros compuestos para servir como mezcla de estabilizadores. La presente invención pretende incluir todos los isómeros configuracionales individuales, estereoisómeros individuales o cualquier combinación o mezcla de estos.

Son dignas de mención particular composiciones estabilizadoras que comprenden combinaciones de compuestos que proporcionan un nivel inesperado de estabilización. Ciertas de estas combinaciones pueden servir como composiciones estabilizadoras sinérgicas, esto es, las composiciones de compuestos que aumentan la eficacia de cada uno de los otros en una formulación y la estabilización obtenida es más grande que la esperada de la suma de las contribuciones de los componentes individuales. Tales composiciones estabilizadoras sinérgicas pueden comprender al menos un compuesto que contiene fósforo y cualquiera de los compuestos adicionales seleccionados del grupo que consiste en terpenos y terpenoides, fulerenos, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, tereftalato de divinilo y tereftalato de difenilo, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los compuestos adicionales anteriores con un compuesto que contiene fósforo.

Un factor limitante en la eficacia de una composición estabilizadora es el consumo de estabilizador y la pérdida de funcionalidad con el tiempo de uso activo. Son dignas de mención particular composiciones estabilizadoras sinérgicas que comprenden mezclas de estabilizadores que incluyen componentes capaces de regenerar el estabilizador consumido durante el uso activo, denominados en lo sucesivo estabilizadores regenerativos. A diferencia de compuestos estabilizadores grandes, individuales, multifuncionales, que comprenden múltiples grupos funcionales estabilizantes, los estabilizadores regenerativos que comprenden pequeños estabilizadores “sinérgicos” funcionan con movilidad más alta y velocidades de estabilización más altas (que significan velocidades más altas de reacción por la que está ocurriendo la estabilización). La composición estabilizadora regenerativa contiene uno o más estabilizadores que pueden reponerse a sí mismo o mismos después del uso, con lo que con un uso a largo plazo, la eficacia de la composición se mantiene.

Un ejemplo de un estabilizador regenerativo es un compuesto que contiene fósforo y al menos una amina. Las aminas para inclusión en las composiciones estabilizadoras regenerativas pueden comprender cualquiera de los antioxidantes de aminas impedidas descritos anteriormente en la presente memoria. Son dignas de mención particular las aminas impedidas derivadas de compuestos de piperidina sustituidos, en particular derivados de un compuesto de piperidilo, piperidinilo, piperazinona o alcoxipiperidinilo sustituido con alquilo, y mezclas de estos. Los antioxidantes de aminas impedidas 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) (CAS reg. no. [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-hidroxi-piperidilo (CAS reg. no. [65447-77-0]), tal como Tinuvin® 622LD (Ciba). Algunos antioxidantes de aminas impedidas adicionales incluyen Tinuvin® 765 (Ciba), BLS® 1944 (Mayzo, Inc.), y BLS® 1770 (Mayzo), y mezclas de estos, incluyendo mezclas de cualquiera de las aminas impedidas descritas en este párrafo.

Otro ejemplo de estabilizador regenerativo es un estabilizador que comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en tiofosfonatos, trifenilfosforotionatos butilados, y organofosfatos, combinados con al menos un fosfito. Son dignos de mención particular los fosfitos, que pueden derivarse de fosfitos sustituidos, en particular compuestos derivados de fosfitos de alquilo, y de arilo. Los fosfitos representativos que pueden usarse para estabilizadores regenerativos incluyen fosfito de tris-(di-terc-butilfenilo), vendido bajo la marca registrada Irgafos® 168, fosfito de di-n-octilo, vendido bajo la marca registrada Irgafos® OPH y fosfito de isodecildifenilo, vendido bajo la marca registrada Irgafos® DDPP (todos de Ciba).

Puede usarse cualquier cantidad eficaz adecuada de estabilizador en las composiciones de la presente invención. Como se describe en la presente memoria, la frase “cantidad eficaz” se refiere a una cantidad de estabilizador 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 una reducción tan grande en el rendimiento de refrigeración cuando se use en un aparato de enfriamiento en comparación con la composición sin estabilizador. Tales cantidades eficaces de estabilizador pueden determinarse por medio de ensayos bajo las condiciones del ensayo estándar ASHRAE 97-2004. En una cierta realización de la presente invención, puede decirse que una cantidad eficaz es la cantidad de estabilizador que cuando se combina con una composición que comprende al menos una fluoroolefina permite a un aparato de enfriamiento que utilice dicha composición que comprende al menos una fluoroolefina rendir al mismo nivel de rendimiento de refrigeración y capacidad de enfriamiento que si se estuviera utilizando como fluido de trabajo una composición que comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), u otro refrigerante estándar (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 puede haber sido usado en un sistema similar en el pasado.

Ciertas realizaciones incluyen cantidades eficaces de estabilizador 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 en base al peso total de composiciones que comprenden al menos una fluoroolefina descrita en la presente memoria. Cuando

se usa una mezcla de estabilizadores o combinación de estabilizadores, la cantidad total de la mezcla o combinación de estabilizadores puede estar presente en las concentraciones descritas anteriormente en la presente memoria.

En otra realización, las composiciones de la presente invención descritas anteriormente en la presente memoria pueden comprender además al menos un desactivador de metales seleccionado del grupo que consiste en areoxalilbis(benciliden)hidrazida (CAS reg. no. 6629-10-3); N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoilhidrazina) (CAS reg. no.-32687-78-8); 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-d-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) (CAS reg. no. 70331-94-1); N,N'-(disalicicliden)-1,2-propanodiamina (CAS reg. no. 94-91-1); ácido etilendiaminotetraacético (CAS reg. no. 60-00-4) y sales del mismo; triazoles; benzotriazol, 2-mercaptobenzotiazol, derivados de tolutriazol, N,N-disaliciliden-1,2-diaminopropano, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los desactivadores de metales anteriores enumerados en este párrafo.

En otra realización, una composición estabilizadora comprende al menos un compuesto que contiene fósforo, al menos una amina, y al menos un desactivador de metales. El desactivador de metales se selecciona del grupo que consiste en areoxalilbis(benciliden)hidrazida; N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoilhidrazina); 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-d-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato); N,N'-(disalicicliden)-1,2-propanodiamina; ácido etilendiaminotetraacético y sales del mismo; triazoles, benzotriazol, 2-mercaptobenzotiazol, derivados de tolutriazol, N,N-disaliciliden-1,2-diaminopropano, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los desactivadores de metales anteriores enumerados en este párrafo.

En otra realización, una composición estabilizadora comprende al menos un compuesto que contiene fósforo; al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en epóxidos, oxetanos, lactonas, tereftalato de divinilo, y tereftalato de difenilo; y al menos un desactivador de metales seleccionado del grupo que consiste en areoxalilbis(benciliden)hidrazida; N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoilhidrazina); 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-d-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato); N,N'-(disalicicliden)-1,2-propanodiamina; ácido etilendiaminotetraacético y sales del mismo; triazoles; benzotriazol, 2-mercaptobenzotiazol, derivados de tolutriazol, N,N-disaliciliden-1,2-diaminopropano, y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los desactivadores de metales 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 (descritas anteriormente en la presente memoria), hidrofluorocarbonos, hidrocarburos, éter dimetílico, amoniaco, dióxido de carbono (CO_2) y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los compuestos adicionales enumerados en este párrafo.

En una realización, los compuestos adicionales comprenden compuestos de hidrofluorocarbono (HFC). Los hidrofluorocarbonos comprenden compuestos saturados que contienen carbono, hidrógeno y flúor. Son de particular utilidad los hidrofluorocarbonos que tienen 1-7 átomos de carbono y que tienen un punto de ebullición normal de aproximadamente -90ºC a aproximadamente 80ºC. Los hidrofluorocarbonos son productos comerciales disponibles en varias fuentes tales como E.I. duPont de Nemours and Company, Fluoroproducts, Wilmington, DE, 19898, EE.UU., o puede prepararse por métodos conocidos en la técnica. Los compuestos de hidrofluorocarbono representativos incluyen, pero no se limitan a, fluorometano (CH_3F, HFC-41), difluorometano (CH_2F_2, HFC-32), trifluorometano (CHF_3, HFC-23), pentafluoroetano (CF_3CHF_2, HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (CHF_2CHF_2, HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (CF_3CH_2F, HFC-134a), 1,1,1-trifluoroetano (CF_3CH_3, HFC-143a), 1,1-difluoroetano (CHF_2CH_3, HFC-152a), fluoroetano (CH_3CH_2F, HFC-161), 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropropano ($CF_3CF_2CHF_2$, HFC-227ca), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (CF_3CHFCF_3, HFC-227ea), 1,1,2,2,3,3,-hexafluoropropano ($CHF_2CF_2CHF_2$, HFC-236ca), 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano ($CF_3CF_3CH_2F$, HFC-236cb), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano ($CF_3CHFCHF_2$; HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano ($CF_3CH_2CF_3$, HFC-236fa), 1,1,2,2,3-pentafluoropropano ($CHF_2CF_2CH_2F$, HFC-245ca), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano ($CF_3CF_2CH_3$, HFC-245cb), 1,1,2,3,3-pentafluoropropano ($CHF_2CHFCHF_2$, HFC-245ea), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (CF_3CHFCH_2F, HFC-245eb), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ($CF_3CH_2CHF_2$, HFC-245fa), 1,2,2,3-tetrafluoropropano ($CH_2FCF_2CH_2F$, HFC-254ca), 1,1,2,2-tetrafluoropropano ($CHF_2CF_2CH_3$, HFC-254cb), 1,1,2,3-tetrafluoropropano (CHF_2CHFCH_2F, HFC-254ea), 1,1,1,2-tetrafluoropropano (CF_3CHFCH_3, HFC-254eb), 1,1,3,3 tetrafluoropropano ($CHF_2CH_2CHF_2$, HFC-254fa), 1,1,1,3-tetrafluoropropano ($CF_3CH_2CH_2F$, HFC-254fb), 1,1,1-trifluoropropano ($CF_3CH_2CH_3$, HFC-263fb), 2,2-difluoropropano ($CH_3CF_2CH_3$, HFC-272ca), 1,2-difluoropropano ($CH_2FCHFCH_3$, HFC-272ea), 1,3-difluoropropano ($CH_2FCH_2CH_2F$, HFC-272fa), 1,1-difluoropropano ($CHF_2CH_2CH_3$, HFC-272fb), 2-fluoropropano (CH_3CHFCH_3, HFC-281ea), 1-fluoropropano ($CH_2FCH_2CH_3$, HFC-281fa), 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutano ($CHF_2CF_2CF_2CHF_2$, HFC-338pcc), 1,1,1,2,2,4,4,4-octafluorobutano ($CF_3CH_2CF_2CF_3$, HFC-338mf), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($CF_3CH_2CHF_2$, HFC-365mfc), 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano ($CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, HFC-43-10mee), y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoroheptano ($CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, HFC-63-14mee).

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden hidrocarburos. Los compuestos de hidrocarburos de la presente invención comprenden compuestos que tienen sólo carbono e hidrógeno. Son de particular utilidad compuestos que tienen 3-7 átomos de carbono. Los hidrocarburos están disponibles en el mercado a través de numerosos proveedores de productos 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 éter dimetílico (DME, CH_3OCH_3). El DME está disponible en el mercado.

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden yodotrifluorometano (CF_3I), que está disponible en el mercado en diversas fuentes o puede prepararse por métodos conocidos en la técnica.

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden amoniaco (NH_3), que está disponible en el mercado en diversas fuentes o puede prepararse por métodos conocidos en la técnica.

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden dióxido de carbono (CO_2), que está disponible en el mercado en diversas fuentes o puede prepararse por métodos conocidos en la técnica.

Son dignos de mención 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; HFG-1225ye, HFC-1234yf, HFC-32, y CF3I; y HFC-1225ye, HFC-1234yf y HFC-125.

En otra realización, los compuestos adicionales incluyen composiciones que comprenden fluoroolefina como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. nº US 2006/0243944, la solicitud de patente de EE.UU. nº US 2006/0243945, y la solicitud de patente de EE.UU. nº US 2008/0230738, que se pretende que estén incluidas dentro del alcance de la presente invención.

Las composiciones de la presente invención comprenden además al menos un lubricante. Los lubricantes de la presente invención comprenden los adecuados para el uso con aparatos de refrigeración o aire acondicionado. Entre estos lubricantes están los usados convencionalmente en aparatos de refrigeración por compresión que utilizan refrigerantes de clorofluorocarbonos. Tales 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, incorporados en la presente memoria por referencia. Los lubricantes de la presente invención pueden comprender además los conocidos habitualmente como “aceites minerales” en el campo de la lubricación de la refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados de cadena lineal y cadena ramificada), naftenos (es decir, hidrocarburos saturados cíclicos o de estructura anular, que pueden ser parafinas) y aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos, insaturados, que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces alternantes). Los lubricantes de la presente invención comprenden además los conocidos habitualmente como “aceites sintéticos” en el campo de la lubricación de la refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (es decir, alquilbencenos lineales y ramificados), parafinas y naftenos sintéticos, siliconas, y poli-alfa-olefinas. Los lubricantes convencionales representativos de la presente invención son el BVM 100 N, disponible en el mercado (aceite mineral parafínico vendido por BVA Oils), aceite mineral nafténico disponible en el mercado bajo la marca registrada de Suniso® 3GS y Suniso® 5GS de Crompton Co., aceite mineral nafténico disponible en el mercado en Pennzoil bajo la marca registrada Sontex® 372LT, aceite mineral nafténico disponible en el mercado en Calumet Lubricants bajo la marca registrada Calumet® RO-30, alquilbencenos lineales disponibles en el mercado en Shrieve Chemicals bajo las marca 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 han sido diseñados para el uso con refrigerantes de hidrofluorocarbonos y son miscibles con refrigerantes de la presente invención bajo las condiciones de operación de los aparatos de refrigeración y aire acondicionado por compresión. Tales lubricantes y sus propiedades se discuten en "Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", R. L. Shubkin, editor, Marcel Decker, 1993. Tales lubricantes incluyen, pero no se limitan a, ésteres de poliol (POEs) tales como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicoles (PAGs) tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), y éteres de polivinilo (PVEs).

Los lubricantes de la presente invención se seleccionan considerando los requerimientos de un compresor dado y el entorno al que será expuesto el lubricante.

Las composiciones de la presente invención pueden prepararse por cualquier método conveniente para combinar la cantidad deseada de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades de componente deseadas y combinar después los componentes en un recipiente apropiado. Puede usarse agitación, si se desea.

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 estabilizador que comprende un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en trifenilfosforotionatos butilados y organofosfatos.

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 estabilizador que comprende un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en trifenilfosforotionatos butilados y organofosfatos, y evaporar después dicha composición en las proximidades de un cuerpo a ser enfriado.

Un cuerpo a ser enfriado puede ser cualquier espacio, ubicación u objeto que requiere refrigeración o aire acondicionado. En aplicaciones estacionarias el cuerpo puede ser el interior de una estructura, es decir, residencial o comercial, o una ubicación de almacenamiento para productos perecederos, tales como alimentos o productos farmacéuticos. Para aplicaciones de refrigeración móvil el cuerpo puede estar incorporado en una unidad de transporte por carretera, ferrocarril, mar o aire. Ciertos sistemas de refrigeración operan independientemente con respecto a cualquier portador móvil, estos se conocen como sistemas “intermodales”. Tales sistemas intermodales incluyen “contenedores” (transporte marítimo/terrestre combinado) así como “cajas móviles” (transporte por carretera y ferrocarril combinado).

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 estabilizador que comprende un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados y organofosfatos en las proximidades de un cuerpo a ser calentado, y evaporar después dicha composición.

Un cuerpo a ser calentado puede ser cualquier espacio, ubicación u objeto que requiere calor. Estos pueden ser el interior de estructuras residenciales o bien comerciales de una manera similar al cuerpo a ser enfriado. Adicionalmente, las unidades móviles descritas para el enfriamiento pueden ser similares a las que requieren calentamiento. Ciertas unidades de transporte requieren calentamiento para impedir que el material que se transporta se solidifique dentro del contenedor de transporte.

No es infrecuente que el aire se filtre en un sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor. El oxígeno en el aire puede conducir a oxidación de ciertos componentes del sistema, incluyendo el fluido de trabajo. Por tanto, en otra realización, también se describe un método para reducir la degradación de una composición que comprende al menos una fluoroolefina, en donde dicha degradación es causada 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 estabilizador que comprende un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados y organofosfatos a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.

En otra realización, también se describe 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 estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo a la composición que comprende al menos una fluoroolefina. Tales compuestos que contienen fósforo son cualquiera de los compuestos que contiene fósforo seleccionados del grupo que consiste en tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados y organofosfatos.

Ejemplo

Estabilidad química del sistema de refrigeración

Se ejecuta un ensayo de estabilidad química bajo las condiciones descritas en ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) Standard 97-2004 para determinar la estabilidad química de las composiciones estabilizadas de la presente invención en comparación con composiciones sin estabilizantes.

El procedimiento se da aquí:

1. Se colocan cupones metálicos de cobre, aluminio y acero en tubos de vidrio de pared gruesa.

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

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

4. Los tubos se sellan con una antorcha de soplado de vidrio.

5. Los tubos sellados se calientan en una estufa durante 14 días a la temperatura especificada.

6. Después de 14 días, los tubos sellados se retiran de la estufa y se examinan para apariencia metálica/líquida, volumen apropiado de líquido, apariencia del vidrio, y ausencia de materiales extraños tales como finos metálicos.

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

   1 = ligeros cambios en cupones y líquidos;

   2 = ligeros a moderados cambios en cupones o líquidos;

   3 = moderados a significativos cambios en cupones o líquidos;

   4 = severos cambios en cupones o líquidos;

   5 = extremos cambios en cupones o líquidos, es decir, líquido negro o con formación de coque con muchos

depósitos.

La Tabla 4 enumera resultados estimados para estabilizadores de la presente invención en comparación con composiciones no estabilizadas. Ucon® PAG 488 es una marca registrada para un lubricante de polialquilenglicol disponible en el mercado en The Dow Chemical Company. Irgalube® 63 es una marca registrada para un ditiofosfato disponible en el mercado en Ciba. Irgalube® 232 es una marca registrada para un fosforotionato de trifenilo butilado disponible en el mercado en Ciba. Irgalube® 349 es una marca registrada para una mezcla de fosfatos de amina (un ejemplo de un organofosfato) disponible en el mercado en Ciba. Irgalube® 350 e Irgalube® 353 son marcas registradas para ésteres de dialquilditiofosfato de Ciba. El lubricante Ucon® PAG 488 se combina con el fluido de trabajo como se expone en la Tabla 4 a continuación para producir una composición que fue 50% en peso de fluido de trabajo y 50% en peso de lubricante.

TABLA 4

Fluido de trabajo	**Lubricante**	**Estabilizador**	**Estabilizador (% en mezcla refrig/lubricante)**	**Con 2% en vol de aire**	**Temp (ºC)**	**Calificación**
HFC-1225ye	PAG 488	Ninguno	0	sí	175	4
HFC-1225ye	PAG 488	Ninguno	0	no	175	2
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 63	2	sí	175	2
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 63	2	no	175	1
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 232	2	sí	175	2
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 232	2	no	175	1
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 349	2	sí	175	2
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 349	2	no	175	1
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 350	2	sí	175	2
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 350	2	no	175	1
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 353	2	sí	175	2
HFC-1225ye	PAG 488	Irgalube® 353	2	no	175	1

Los estimados indican una estabilidad química mejorada en presencia de estabilizadores con y sin aire presente.

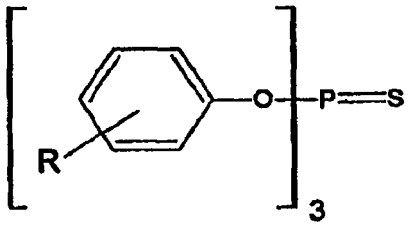
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

a. al menos una fluoroolefina; y

b. una cantidad eficaz de un estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos seleccionados del grupo que consiste en monotiofosfatos, ditiofosfatos, tiofosfatos de orden superior, ésteres de dialquiltiofosfato, y mezclas de estos; trifenilfosforotionatos butilados; y organofosfatos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos de amina, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, diarilfosfatos de alquilo, arilfosfatos de dialquilo, arilfosfatos alquilados, triarilfosfatos alquilados, fosfatos cíclicos, y mezclas de estos.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde los trifenilfosforotionatos butilados comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la Fórmula A,



Fórmula A

en donde cada R se selecciona independientemente de H o terc-butilo.

3. La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en fluoroolefinas, hidrofluorocarbonos, hidrocarburos, éter dimetílico, CF_3I, dióxido de carbono, amoniaco y mezclas de estos.

4. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un lubricante seleccionado del grupo que consiste en aceites minerales, alquilbencenos, poli-alfa-olefinas, aceites de silicona, éteres de polioxialquilenglicol, ésteres de poliol, éteres de polivinilo y mezclas de estos.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde dicho estabilizador comprende además al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en fosfitos, fenoles, terpenos, terpenoides, fulerenos, perfluoropoliéteres funcionalizados, aromáticos polioxialquilados, aromáticos alquilados, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, nitrometano, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo, tereftalato de divinilo, tereftalato de difenilo y mezclas de estos.

6. La composición de la reivindicación 5, en donde:

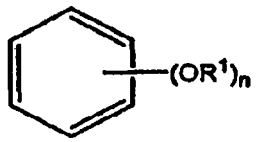
a. los fenoles se seleccionan del grupoo que consiste en 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; tocoferol; y similares, hidroquinona; t-butilhidroquinona; 4,4'-tio-bis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol); 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 (BHT); 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 estos.

b. los terpenos se seleccionan del grupo que consiste en isopreno, mirceno, alo-cimeno, beta-ocimeno, terebeno, limoneno, retinal, pineno, mentol, geraniol, farnesol, fitol, Vitamina A, terpineno, delta-3-careno, terpinoleno, felandreno, fencheno, dipenteno, y mezclas de estos.

c. los terpenoides se seleccionan del grupo que consiste en licopeno, beta caroteno, zeaxantina; hepaxantina, e isotretinoina, abietano, ambrosano, aristolano, atisano, beyerano, bisabolano, bornano, cariofilano, cedrano, damarano, drimano, eremofilano, eudesmano, fenchano, gammacerano, germacrano, gibbano, grayanotoxano, guaiano, himachalano, hopano, humulano, kaurano, labdano, lanostano, lupano, p-mentano, oleanano, ofiobolano, picrasano, pimarano, pinano, podocarpano, protostano, rosano, taxano, thujano, trichotecano, ursano y mezclas de estos.

d. los fulerenos se seleccionan del grupo que consiste en Buckminster-fulereno, [5,6]fulereno-C_{70}, fulereno-C_{76}, fulereno-C_{78}, fulereno-C_{84}, y mezclas de estos;

e. los éteres de alquilarilo se representan por la Fórmula B



Fórmula B

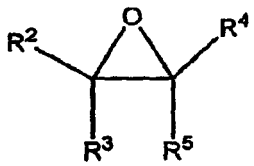
en donde n es 1, 2 o 3 y R^1 es un grupo alquilo de 1 a 16 átomos de carbono;

f. los aromáticos polioxialquilados son compuestos representados por la Fórmula A, en donde el grupo R^1 es un grupo polioxialquilado que comprende al menos un resto $-CH_2CH_2O-$;

g. los aromáticos alquilados son lubricantes de alquilbenceno lineal o ramificado;

h. los estabilizadores de epóxido se seleccionan del grupo que consiste en óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, éter butilfenilglicidílico, éter pentilfenilglicidílico, éter hexilfenilglicidílico, éter heptilfenilglicidílico, éter octilfenilglicidílico, éter nonilfenilglicidílico, éter decilfenilglicidílico, éter glicidilmetilfenílico, diéter 1,4-glicidilfenílico, éter 4-metoxifenilglicidílico, éter naftilglicidílico, diéter 1,4-diglicidilnaftílico, éter butilfenilglicidílico, éter n-butilglicidílico, éter isobutilglicidílico, éter hexanodioldiglicidílico, éter alilglicidílico, éter polipropilenglicoldiglicidílico, y mezclas de estos;

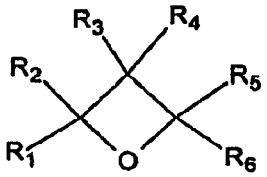
i. los epóxidos fluorados se representan por la Fórmula C



Fórmula C

en donde cada uno de R^2 a R^5 es H, alquilo de 1-6 átomos de carbono o fluoroalquilo de 1-6 átomos de carbono, a condición de que al menos uno de R^2 a R^5 es un grupo fluoroalquilo;

j. los oxetanos se representan por la Fórmula D



Fórmula D

en donde R_1-R_6 se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido;

k. 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 estos;

l. 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 las mismas;

m. 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(dimetilamina)benzofenona; 4,4'-diclorobenzofenona; 4,4'-difluorobenzofenona; 4,4'-dihidroxibenzofenona; y 4,4'-dimetoxibenzofenona y mezclas de las mismas;

n. los tioéteres se seleccionan del grupo que consiste en sulfuro de bencilfenilo, sulfuro de difenilo, 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo, 3,3'-tiopropionato de didodecilo y mezclas de estos;

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

p. 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; de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo); sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo); succinato de poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidilo; N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina; N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina; aminas de sebo; N-metilbis(alquilo de sebo hidrogenado)amina; fenol-alfa-naftilamina y mezclas de estos; y

q. los fosfitos comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fosfitos de alquilo, arilo o alquilarilo.

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

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

(ii) fluoroolefinas cíclicas de la fórmula ciclo-[$CX=CY(CZW)_n$-], en donde 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 ($CHF=CFCF_3$), 1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno ($CF_2=CHCF_3$), 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno ($CF_2=CFCHF_2$), 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($CHF=CFCHF_2$), 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($CH_2=CFCF_3$), 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($CHF=CHCF_3$), 1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno ($CF_2=CFCH_2F$), 1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno($CF_2=CHCHF_2$), 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($CHF=CFCHF_2$), 3,3,3-trifluoro-1-propeno ($CH_2=CHCF_3$), 2,3,3-trifluoro-1-propeno ($CHF_2CF=CH_2$); 1,1,2-trifluoro-1-propeno ($CH_3CF=CF_2$); 1,2,3-trifluoro-1-propeno ($CH_2FCF=CF_2$); 1,1,3-trifluoro-1-propeno ($CH_2FCH=CF_2$); 1,3,3-trifluoro-1-propeno ($CHF_2CH=CHF$); 1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno($CF_3CF=CFCF_3$); 1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno ($CF_3CF_2CF=CF_2$); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno ($CF_3CF=CHCF_3$); 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno ($CHF=CFCF_2CF_3$); 1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno ($CHF_2CF=CFCF_3$); 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno ($(CF_3)_2C=CHF$); 1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno ($CF_2=CHCF_2CF_3$); 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno ($CF_2=CFCHFCF_3$); 1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno ($CF_2=CFCF_2CHF_2$); 2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno ($CF_3CF_2CF=CH_2$); 1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno ($CHF=CHCF_2CF_3$); 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno ($CHF=CFCHFCF_3$); 1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno ($CHF=CFCF_2CHF_2$); 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno ($CHF_2CF=CFCHF_2$); 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno ($CH_2FCF=CFCF_3$); 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno ($CHF_2CH=CFCF_3$); 1,1, 1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno ($CF_3CH=CFCHF_2$); 1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno ($CF_2=CFCF_2CH_2F$); 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno ($CF_2=CFCHFCHF_2$); 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno ($CH_2=C(CF_3)_2$); 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno ($CH_2FCH=CFCF_3$); 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno ($CF_3CH=CFCH_2F$); 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($CF_3CF_2CH=CH_2$); 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno ($CHF_2CH=CHCF_3$); 1,1,1,2,3-pentafluoro-2-buteno ($CH_3CF=CFCF_3$); 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno ($CH_2=CFCF_2CHF_2$); 1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno ($CHF_2CF=CHCHF_2$); 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno ($CH_3CF_2CF=CF_2$); 1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno ($CH_2FCF=CFCHF_2$); 1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno ($CF_2=C(CF_3)(CH_3)$); 2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propeno ($CH_2=C(CHF_2)(CF_3)$); 2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($CH_2=CFCHFCF_3$); 1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($CHF=CFCH_2CF_3$); 1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($CHF=CHCHFCF_3$); 1,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno ($CHF=CHCF_2CHF_2$); 1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno ($CHF=CFCHFCHF_2$); 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno ($CH_2=CHCF_2CHF_2$); 1,1-difluoro-2-(difluorometil)-1-propeno ($CF_2=C(CHF_2)(CH_3)$); 1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno ($CHF=C(CF_3)(CH_3)$); 3,3-difluoro-2-(difluorometil)-1-propeno ($CH_2=C(CHF_2)_2$); 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno ($CF_3CF=CHCH_3$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno ($CH_3CF=CHCF_3$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno ($CF_3CF=CFCF_2CF_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno($CF_2=CFCF_2CF_2CF_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(CF_3)_2C=CHCF_3$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno($CF_3CF=CHCF_2CF_3$); 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($CF_3CH=CFCF_2CF_3$); 1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno ($CHF=CFCF_2CF_2CF_3$); 1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno ($CF_2=CHCF_2CF_2CF_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5-nonafluoro-1-penteno ($CF_2=CFCF_2CF_2CHF_2$); 1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($CHF_2CF=CFCF_2CF_3$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5-

nonafluoro-2-penteno ($CF_3CF=CFCF_2CHF_2$); 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($CF_3CF=CFCHFCF_3$); 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($CHF=CFCF(CF_3)_2$); 1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($CF_2=CFCH(CF_3)_2$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($CF_3CH=C(CF_3)_2$); 1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($CF_2=CHCF(CF_3)_2$); 2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno ($CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$); 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno ($CHF=CFCF_2CF_2CHF_2$); 3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($CH_2=C(CF_3)CF_2CF_3$); 1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($CF_2=CHCH(CF_3)_2$); 1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($CHF=CHCF(CF_3)_2$); 1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($CF_2=C(CF_3)CH_2CF_3$); 3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($(CF_3)_2CFCH=CH_2$); 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-pentene ($CF_3CF_2CF_2CH=CH_2$); 2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno ($CH_2=CFCF_2CF_2CHF_2$); 1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-buteno ($CF_2=CHCF_2CH_2CF_3$); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno ($CF_3CF=C(CF_3)(CH_3)$); 2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($CH_2=CFCH(CF_3)_2$); 1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($CHF=CHCH(CF_3)_2$); 1,1,1,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($CH_2FCH=C(CF_3)_2$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($CH_3CF=C(CF_3)_2$); 1,1,1-trifluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(CF_3)_2C=CHCH_3$); 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno ($CF_3CF_2CF=CHCH_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno ($CF_3C(CH_3)=CHCF_3$); 3,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-penteno ($CH_2=CHCF_2CHFCF_3$); 4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($CH_2=C(CF_3)CH_2CF_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-1-hexeno ($CF_3(CF_2)_3CF=CF_2$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno ($CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno ($(CF_3)_2C=C(CF_3)_2$); 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($(CF_3)_2CFCF=CFCF_3$); 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(CF_3)_2C=CHC_2F_5$); 1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($(CF_3)_2CFCF=CHCF_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno ($CF_3CF_2CF_2CF_2CH=CH_2$); 4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno ($CH_2=CHC(CF_3)_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(CF_3)_2C=C(CH_3)(CF_3)$); 2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno ($CH_2=CFCF_2CH(CF_3)_2$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno ($CF_3CF=C(CH_3)CF_2CF_3$); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($CF_3CH=CHCH(CF_3)_2$); 3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno ($CF_3CF_2CF_2CF=CHCH_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-hexeno ($CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CHF_2$); 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(CF_3)_2C=CHCF_2CH_3$); 4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno ($CH_2=C(CF_3)CH_2C_2F_5$); 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno ($CF_3CF_2CF_2C(CH_3)=CH_2$); 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno ($CF_3CF_2CF_2CH=CHCH_3$); 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno ($CH_2=CHCH_2CF_2C_2F_5$); 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno ($CF_3CF_2CF=CFC_2H_5$); 4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno ($CH_2=CHCH_2CF(CF_3)_2$); 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno ($CF_3CF=CHCH(CF_3)(CH_3)$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(CF_3)_2C=CFC_2H_5$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno ($CF_3CF=CFCF_2CF_2C_2F_5$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-3-hepteno ($CF_3CF_2CF=CFCF_2C_2F_5$); 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno ($CF_3CH=CFCF_2CF_2C_2F_5$); 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno ($CF_3CF=CHCF_2CF_2C_2F_5$); 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno ($CF_3CF_2CH=CFCF_2C_2F_5$); y 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno ($CF_3CF_2CF=CHCF_2C_2F_5$).

8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un desactivador de metales seleccionado del grupo que consiste en areoxalilbis(benciliden)hidrazida; N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoilhidrazina); 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-d-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato); N,N'-(disalicicliden)-1,2-propanodiamina; ácido etilendiaminotetraacético y sales del mismo; triazoles; benzotriazol, 2-mercaptobenzotiazol, derivados de tolutriazol, N,N-disaliciliden-1,2-diaminopropano y mezclas de estos.

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 estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos seleccionados del grupo que consiste en monotiofosfatos, ditiofosfatos, tiofosfatos de orden superior, ésteres de dialquiltiofosfato, y mezclas de estos; trifenilfosforotionatos butilados; y organofosfatos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos de amina, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, diarilfosfatos de alquilo, arilfosfatos de dialquilo, arilfosfatos alquilados, triarilfosfatos alquilados, fosfatos cíclicos, y mezclas de estos; y cualquiera de los compuestos adicionales seleccionados del grupo que consiste en terpenos y terpenoides, fulerenos, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, tereftalato de divinilo, tereftalato de difenilo y mezclas de estos, que significan mezclas de cualquiera de los compuestos adicionales anteriores.

10. 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 estabilizador que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos seleccionados del grupo que consiste en monotiofosfatos, ditiofosfatos, tiofosfatos de orden superior, ésteres de dialquiltiofosfato, y mezclas de estos; trifenilfosforotionatos butilados; y organofosfatos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos de amina, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, diarilfosfatos de alquilo, arilfosfatos de dialquilo, arilfosfatos alquilados, triarilfosfatos alquilados, fosfatos cíclicos y mezclas de estos; y al menos una amina.

11. La composición de la reivindicación 10, en donde la amina se selecciona del grupo que consiste en derivados de compuestos de piperidilo, piperidinilo, piperazinona o alcoxipiperidinilo sustituidos con alquilo.

12. Un método para estabilizar una composición que comprende al menos una fluoroolefina, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de un estabilizador que comprende un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos seleccionados del grupo que consiste en monotiofosfatos, ditiofosfatos, tiofosfatos de orden superior, ésteres de dialquiltiofosfato y mezclas de estos; trifenilfosforotionatos

butilados; y organofosfatos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos de amina, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, diarilfosfatos de alquilo, arilfosfatos de dialquilo, arilfosfatos alquilados, triarilfosfatos alquilados, fosfatos cíclicos y mezclas de estos.

13. Un procedimiento para producir enfriamiento, que comprende condensar la composición de la reivindicación 1 y evaporar después dicha composición en las proximidades de un cuerpo a ser enfriado.

14. Un procedimiento para producir calor, que comprende condensar la composición de la reivindicación 1 en las proximidades de un cuerpo a ser calentado, y después evaporar dicha composición.

15. Un método para reducir la degradación de una composición que comprende al menos una fluoroolefina, en donde dicha degradación es causada por la presencia de aire inadvertido en un sistema de refrigeración, acondicionado o bomba de calor, comprendiendo dicho método añadir una cantidad eficaz de un compuesto estabilizador que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos seleccionados del grupo que consiste en monotiofosfatos, ditiofosfatos, tiofosfatos de orden superior, ésteres de dialquiltiofosfato, y mezclas de estos; trifenilfosforotionatos butilados; y organofosfatos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos de amina, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, diarilfosfatos de alquilo, arilfosfatos de dialquilo, arilfosfatos alquilados, triarilfosfatos alquilados, fosfatos cíclicos y mezclas de estos, a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.

16. 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 estabilizador que comprende al menos un compuesto estabilizador que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos seleccionados del grupo que consiste en monotiofosfatos, ditiofosfatos, tiofosfatos de orden superior, ésteres de dialquiltiofosfato, y mezclas de estos; trifenilfosforotionatos butilados; y organofosfatos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos de amina, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, diarilfosfatos de alquilo, arilfosfatos de dialquilo, arilfosfatos alquilados, triarilfosfatos alquilados, fosfatos cíclicos y mezclas de estos, a la composición que comprende al menos una fluoroolefina.