

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 011 852**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2019** **E 23164333 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024** **EP 4219647**

54 Título: **Recipientes que comprenden composiciones de fluoroolefinas estabilizadas**

30 Prioridad:

30.04.2018 US 201862664751 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
08.04.2025

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.00%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**PENG, SHENG;
SUN-BLANKS, JIAN;
MINOR, BARBARA HAVILAND;
KIPP, BRIAN E. y
KOBAN, MARY E.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 011 852 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

Recipientes que comprenden composiciones de fluoroolefinas estabilizadas

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención.**

10 La presente invención se refiere a grandes rasgos a un recipiente que comprende una composición refrigerante que comprende al menos una fluoroolefina y al menos un inhibidor que comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en limoneno, α -terpineno y α -tocoferol.

2. Descripción de la técnica relacionada.

15 Las nuevas normativas medioambientales sobre refrigerantes han obligado a la industria de la refrigeración y aire acondicionado a buscar nuevos refrigerantes con un bajo potencial de calentamiento global (GWP).

Se están buscando refrigerantes de sustitución que tengan un bajo GWP, sin toxicidad, inflamabilidad, un coste razonable y un excelente rendimiento de refrigeración.

20 Se han propuesto fluoroolefinas como refrigerantes, solas o en mezclas. Estos productos han sido ampliamente probados en cuanto a estabilidad química y compatibilidad con los materiales normalmente utilizados en los sistemas de aire acondicionado o de refrigeración (ref. "1234yf - A Low GWP Refrigerant For MAC, Honeywell/DuPont Joint Collaboration" presentación para JAMA/JARIA, 3 de octubre de 2007) y se ha demostrado que son estables en condiciones típicas de funcionamiento. No obstante, se ha observado que ciertas fluoroolefinas pueden presentar degradación y/o producir subproductos no deseados en condiciones anormales, tales como temperaturas extremas o contacto con otros compuestos en un sistema contaminado (por ejemplo, exceso de oxígeno, productos químicos oxidantes o compuestos generadores de radicales, entre varios contaminantes) que podrían producirse inesperadamente en un uso y/o aplicación particulares. Dicha degradación puede producirse cuando las fluoroolefinas son utilizadas como refrigerantes o fluidos de transferencia térmica. Esta degradación puede producirse por cualquier número de mecanismos diferentes. Se desvelan ejemplos de composiciones estabilizadas en los documentos JP 2009298918; US 6.969.701; US 8.133.407; US 2006/0022166; US 2006/0043330; US 2008/0157022; y WO 2007/126760 así como EP 2057245; US 8101094; US 8535555; US8097181; US 2013/161554; y US 8075796.

35 Bajo ciertas condiciones anormales y en presencia de contaminantes no deseados que podrían funcionar como un iniciador, las fluoroolefinas pueden oligomerizarse u homopolimerizarse en presencia de ciertos contaminantes que pueden estar presentes. Por ello, existe la necesidad en esta técnica de composiciones que contengan fluoroolefinas estabilizadas que tengan un potencial reducido, si no eliminado, de oligomerización u homopolimerización.

40 **Sumario de la invención**

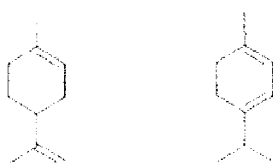
La presente invención se refiere a un recipiente que comprende una composición refrigerante, en donde la composición comprende (i) al menos una fluoroolefina que comprende al menos un miembro de HFO-1234yf y HFO-1234ze, (ii) de 30 ppm a 3.000 ppm en peso, en función del peso total de la composición, de al menos un inhibidor seleccionado entre el grupo que consiste en limoneno, α -terpineno y α -tocoferol, y (iii) un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en aire, oxígeno, hidroperóxido de cumeno y poliperóxidos, peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, percarbonatos, perboratos e hidropersulfatos de fluoroolefina, y en donde la composición contiene menos del 0,03 % en peso de oligómeros, homopolímeros u otros productos.

50 La presente invención se refiere además a un recipiente como se define en las reivindicaciones 2 a 12.

La presente invención puede mejorar la capacidad de una composición que contiene hidrofluoroolefinas para soportar condiciones anormales, y también resuelve los problemas potenciales asociados a los iniciadores (por ejemplo, contaminantes) que provocan la oligomerización u homopolimerización de una fluoroolefina (por ejemplo, un tetrafluoropropeno), mediante la adición de al menos un inhibidor a una composición que contiene fluoroolefinas. Por "inhibidor" se entiende al menos un compuesto de acuerdo con la presente invención que reduce, si no elimina, la conversión de las hidrofluoroolefinas en oligómeros o polímeros. Si bien las reacciones de oligomerización u homopolimerización pueden acelerarse con temperaturas relativamente altas, dichas reacciones también pueden producirse en condiciones ambientales dependiendo de la concentración y del tipo de iniciador (por ejemplo, contaminante). El inhibidor puede funcionar como un inhibidor de radicales y sin que afecte al rendimiento de refrigeración o a la compatibilidad de la composición con el aceite refrigerante y las piezas. Las composiciones estabilizadas pueden ser útiles en los sistemas de enfriamiento y como sustitutos de los refrigerantes existentes con mayor potencial de calentamiento global.

65 Para evitar la posible inestabilidad de las fluoroolefinas, se ha encontrado que añadir determinados compuestos inhibidores, a saber, hidrocarburos que comprenden al menos uno de monoterpeneo cíclico; compuestos orgánicos lipófilos

- que incluyen tocoferoles tales como α -tocoferol; fenoles, compuestos orgánicos aromáticos que tienen al menos un resto químico $C_6H_4(OH)$ incluyendo benceno-1,4-diol, a las composiciones que contienen fluoroolefinas aumentará su estabilidad durante el envasado, el almacenamiento y el uso en aplicaciones de sistemas de refrigeración o aire acondicionado. Ejemplos específicos de compuestos inhibidores comprenden al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en limoneno, α -terpineno, α -tocoferol, hidroxitolueno butilado, 4-metoxifenol, benceno-1,4-diol. La composición inhibidora puede comprender un líquido a una temperatura de aproximadamente -100 a aproximadamente 220 °C, de aproximadamente -90 a aproximadamente 200 °C y, en algunos casos, de aproximadamente -80 a aproximadamente 185 °C.
- 10 En una realización particular, el inhibidor puede interactuar o reaccionar con el O_2 y los poliperoxidos de fluoroolefina y, a su vez, inhibir o impedir la reacción de dichos compuestos con una hidrofluoroolefina. Los ejemplos de un inhibidor de este tipo comprenden al menos uno de limoneno y α -terpineno. El limoneno y el α -terpineno tienen las siguientes estructuras:



Limoneno

α -Terpineno

- En una realización de la invención, el inhibidor comprende α -terpineno. Sin desear quedar ligado a ninguna teoría o explicación, se cree que debido a la presencia del doble enlace conjugado en su estructura, el α -terpineno puede formar un anillo aromático tras la oxidación.

- En una realización de la invención, el limoneno o el α -terpineno, opcionalmente con un antioxidante, tiene una fragancia única incluso en con bajos contenidos de ppm. Este olor agradable se puede utilizar para la detección de fugas de refrigerante con refrigerante y combinaciones a base de hidrofluoroolefinas (que comprenden al menos uno de 1234yf, 1234ze y combinaciones de los mismos). Esto resulta especialmente beneficioso en la detección temprana de fugas de refrigerante en aire acondicionado doméstico o aire acondicionado móvil, ya que los detectores electrónicos de fugas para profesionales no suelen estar disponibles en ninguna ubicación.

- Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde la composición comprende además al menos un lubricante.

- Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde la composición comprende además al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, HFC-227ea y dióxido de carbono.

- Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde la composición comprende además al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFC-134a, HFO-1243zf, HFO1225ye, HFO-1234ze, 3,3,3-trifluoro-1-propino, HCFO-1233xf, HFC-244bb y HFC-245cb.

- Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde la composición comprende además al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122 y CFC-1113.

- Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde la composición comprende además al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado, terc-butilhidroquinona, galato, 2-fenil-2-propanol, 1-(2,4,5-trihidroxifenil)-1-butanona, fenólicos, derivados de bisfenol metano y 2,2'-metileno bis (4-metil-6-t-butilfenol).

- Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde el inhibidor comprende al menos uno de limoneno y α -terpineno.

- Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde la composición comprende además al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFO-1225yeZ, HFO-1243zf, HFO-1234ze, HFC-236ea, HFC-245fa y 3,3,3-trifluoropropino.

- Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde la composición está sustancialmente libre de al menos uno de amoníaco y CF_3I .

- Otra realización de la presente invención se refiere al recipiente en donde la composición consiste esencialmente en HFO-1234yf y limoneno y no contiene amoníaco ni CF_3I .

Otra realización de la invención se refiere al recipiente en donde la composición consiste esencialmente en HFO-1234yf, 3,3,3-trifluoropropino y limoneno.

Descripción detallada de la invención

- 5 La presente invención proporciona un recipiente que comprende una composición refrigerante estabilizada que comprende al menos una fluoroolefina y una cantidad eficaz de al menos un inhibidor. Por "estabilizada" se entiende una composición que comprende una cantidad eficaz de al menos un compuesto inhibidor que inhibe, si no elimina, la interacción de una fluoroolefina con otro compuesto y la formación de dímeros, oligómeros, homopolímeros o productos
- 10 poliméricos. Compuestos que pueden producir tales interacciones son aire, oxígeno, hidroperóxido de cumeno y poliperóxidos de fluoroolefina, peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, percarbonatos, perboratos y hidropersulfatos. Los compuestos iniciadores pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 15.000 ppm en peso, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 ppm y, en algunos casos, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.000 ppm y, en algunas realizaciones, de 30 a 2.000 ppm. Tales compuestos iniciadores
- 15 pueden estar presentes como contaminantes en al menos uno de los conductos, líneas y otros sistemas utilizados para manipular las composiciones que contienen fluoroolefinas; en envases (recipientes), y en un sistema de refrigeración, de aire acondicionado o de bomba de calor. Sin desear quedar ligado a ninguna teoría o explicación, se cree que ciertos contaminantes pueden funcionar como iniciadores de radicales, provocando así la oligomerización, la homopolimerización de la fluoroolefina, o la formación de otros productos poliméricos.
- 20 Las composiciones del recipiente de acuerdo con la invención están sustancialmente libres de productos oligoméricos, homopolímeros u otros productos poliméricos derivados de una hidrofluoroolefina. Por "sustancialmente libre" se entiende que la composición contiene menos de aproximadamente el 0,03 % en peso y, en algunos casos, aproximadamente 0 ppm de dichos productos cuando se miden mediante IR o RMN
- 25 Las composiciones del recipiente de acuerdo con la invención pueden estar sustancialmente libres de ciertos compuestos inhibidores convencionales, incluyendo compuestos sesquiterpénicos tales como al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en farnesol, farneseno; líquidos iónicos tales como un líquido iónico que comprende un anión seleccionado entre el grupo que consiste en $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{HCO}_3]^-$, $[\text{NO}_2]^-$; $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{HPO}_4]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$, $[\text{HSO}_3]^-$, y cierto anión fluorado en donde el anión fluorado se selecciona entre el grupo que consiste en $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{HCClCF}_2\text{SO}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$, $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ y mezclas de los mismos. Por sustancialmente libre se entiende que las composiciones
- 35 refrigerantes contienen menos de aproximadamente 500 ppm, normalmente menos de aproximadamente 250 ppm, en algunos casos aproximadamente 100 ppm y, en algunos casos, aproximadamente 0 ppm de dichos inhibidores convencionales
- 40 Las composiciones del recipiente de acuerdo con la invención pueden tener una diversidad de utilidades incluyendo fluidos de trabajo, que incluyen agentes espumantes, disolventes, propulsores de aerosol, extintores de incendios, esterilizantes o, medios de transferencia de calor (tales como fluidos de transferencia de calor y refrigerantes para su uso en sistemas de refrigeración, refrigeradores, sistemas de aire acondicionado, bombas de calor, enfriadores, y similares), entre otros. Los compuestos son particularmente adecuados para su uso en sistemas móviles de aire acondicionado y como componente para realizar una combinación de refrigerantes para su uso en sistemas estacionarios de transferencia
- 45 térmica.
- Un agente espumante es una composición volátil que expande una matriz polimérica para formar una estructura celular.
- Un disolvente es un fluido que elimina la suciedad de un sustrato, o deposita un material sobre un sustrato, o transporta un material.
- 50 Un propulsor de aerosol es una composición volátil de uno o más componentes que ejerce una presión superior a una atmósfera para expulsar un material de un recipiente.
- 55 Un extintor de incendios es una composición volátil que extingue o suprime una llama.
- Un esterilizante es un fluido o combinación biocida volátil que contiene un fluido biocida volátil que destruye un material biológicamente activo o similar.
- 60 Un medio de transferencia térmica (también denominado en el presente documento fluido de transferencia térmica, una composición de transferencia térmica o una composición de fluido de transferencia térmica) es un fluido de trabajo utilizado para transportar calor de una fuente de calor a un dissipador de calor.
- 65 Un refrigerante es un compuesto o mezcla de compuestos que funciona como fluido de transferencia térmica en un ciclo en donde el fluido experimenta un cambio de fase de líquido a gas y viceversa.

Como se utilizan en el presente documento, los términos y las expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden incluir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a aquellos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal composición, proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a una "o" inclusiva y no a una "o" exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B se cumple mediante una cualquiera de las siguientes: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y A y B son las dos verdaderas (o están presentes).

La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si está en la reivindicación, restringirá la inclusión en la reivindicación de materiales distintos a los citados, excepto por las impurezas habitualmente asociadas a los mismos. Cuando la expresión "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente al preámbulo, solo limita el elemento expuesto en esa cláusula; otros elementos no se excluyen de la reivindicación en su conjunto.

La expresión de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, método que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los desvelados literalmente, siempre que estos materiales adicionales incluyan materiales, etapas, características, componentes o elementos que no afecten materialmente a la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s) de la invención reivindicada, especialmente el modo de acción para lograr el resultado deseado de cualquiera de los procesos de la presente invención. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en".

Cuando los solicitantes hayan definido una invención o una parte de la misma con una expresión abierta tal como "que comprende", debe entenderse fácilmente que (a menos que se indique lo contrario) debe interpretarse que la descripción también incluye dicha invención utilizando las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Asimismo, el uso de "un" o "una" se emplea para describir elementos y componentes descritos en el presente documento. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. La presente descripción debe leerse como que incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que se quiera decir lo contrario.

El término fluoroolefina, como se utiliza en el presente documento, describe compuestos que comprenden átomos de carbono, átomos de flúor y, opcionalmente, átomos de hidrógeno. Las fluoroolefinas representativas incluyen los compuestos enumerados en la Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3.

Las fluoroolefinas descritas en este documento pueden tener 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 . Ejemplos de grupos R^1 y R^2 incluyen, aunque sin limitación, 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 $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$. Las fluoroolefinas de Fórmula I pueden tener al menos aproximadamente 4 átomos de carbono en la molécula, o pueden tener al menos aproximadamente 5 átomos de carbono en la molécula. A modo de ejemplo, en la Tabla 1 se presentan compuestos de Fórmula I no limitantes.

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	$CF_3CH=CHCF(CF_3)-C_2F_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,6-nonfluoro-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	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-3-eno
F15E	$CF_3CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-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

(continuación)

Código	Estructura	Nombre químico
F15tE	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,5,5,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hex-2-eno
F24E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-3-eno
F24iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}-(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-3-eno
F24sE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)-\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-5-(trifluorometil)hept-3-eno
F24tE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,2,2,6,6,6-octafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno
F33E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-4-eno
F3i3iE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,5,6,6,6-octafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno
F33iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-2-(trifluorometil)hept-3-eno
F16E	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-2-eno
F16sE	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-4-(trifluorometil)hept-2-eno
F16tE	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hept-2-eno
F25E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-3-eno
F25iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-3-eno
F25tE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F34E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-4-eno
F34iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-4-eno
F34sE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-6-(trifluorometil)oct-4-eno
F34tE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,2-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4E	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-2(trifluorometil)oct-3-eno
F3i4iE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,7,7,7-decafluoro-2,6-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4sE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4tE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,2,6,6,6-heptafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)hex-3-eno
F26E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-3-eno
F26sE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-5-(trifluorometil)non-3-eno
Código	Estructura	Nombre químico
F26tE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-5,5-bis(trifluorometil)oct-3-eno
F35E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-4-eno
F35iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-8-(trifluorometil)non-4-eno
F35tE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-dodecafluoro-6,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F3i5E	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-3-eno
F3i5iE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)oct-3-eno
F3i5tE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F44E	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-5-eno
F44iE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-4-eno
F44sE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-3-(trifluorometil)non-4-eno
F44tE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,2,-bis(trifluorometil)oct-3-eno
F4i4iE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4i4sE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno

(continuación)

Código	Estructura	Nombre químico
F4i4tE	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,5,5,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,6-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F4s4sE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-3,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4s4tE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,5-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F4t4tE	$(\text{CF}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,2,5,5-tetraquis(trifluorometil)hex-3-eno

5 Los compuestos de Fórmula I pueden prepararse poniendo en contacto un yoduro de perfluoroalquilo de fórmula R^1I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de fórmula $\text{R}^2\text{CH}=\text{CH}_2$ para formar un trihidroyodoperfluoroalcano de fórmula $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CHIR}^2$. Este trihidroyodoperfluoroalcano después se puede dehidroyodar para formar $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2$. Como alternativa, la olefina $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2$ puede prepararse por dehidroyodación de un trihidroyodoperfluoroalcano de fórmula $\text{R}^1\text{CHICH}_2\text{R}^2$ formado a su vez haciendo reaccionar un yoduro de perfluoroalquilo de fórmula R^2I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de fórmula $\text{R}^1\text{CH}=\text{CH}_2$.

10 Dicho contacto de un yoduro de perfluoroalquilo con una perfluoroalquiltrihidroolefina puede tener lugar en modo discontinuo combinando los reactivos en un recipiente de reacción adecuado capaz de operar bajo la presión autógena de los reactivos 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 con alto contenido de níquel tales como aleaciones de níquel-cobre Monel[®], aleaciones a base de níquel Hastelloy[®] y aleaciones de níquel-cromo Inconel[®].

15 Como alternativa, la reacción puede realizarse en modo semicontinuo en el que el reactivo de perfluoroalquiltrihidroolefina se añade al reactivo de yoduro de perfluoroalquilo por medio de un aparato de adición adecuado tal como una bomba a la temperatura de reacción.

20 La proporción de yoduro de perfluoroalquilo a perfluoroalquiltrihidroolefina debe estar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, preferentemente de aproximadamente 1,5:1 a 2,5:1. Las relaciones inferiores a 1,5:1 tienden a dar como resultado grandes cantidades del aducto 2:1 según lo publicado por Jeanneaux, *et al.* en *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 4, páginas 261-270 (1974).

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

30 El trihidroyodoperfluoroalcano preparado por reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina puede usarse directamente en la etapa de dehidroyodación o preferentemente puede recuperarse y purificarse por destilación antes de la etapa de dehidroyodación.

35 La etapa de dehidroyodación se realiza poniendo en contacto el trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica. Las sustancias básicas adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio), óxido de metal alcalino (por ejemplo, óxido de sodio), hidróxidos de metal alcalinotérreo (por ejemplo, hidróxido de calcio, óxidos de metal alcalinotérreo (por ejemplo, óxido de calcio), alcóxidos de metal alcalino (por ejemplo, metóxido de sodio o etóxido de sodio), amoníaco acuoso, amida de sodio o mezclas de sustancias básicas tales como la cal sodada. Son sustancias básicas preferidas hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Dicho contacto del trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica puede tener lugar en fase líquida preferentemente en presencia de un disolvente capaz de disolver al menos una parte de ambos reactivos. Los disolventes adecuados para la etapa de dehidroyodación incluyen uno o más disolventes orgánicos polares tales como alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y butanol terciario), nitrilos (por ejemplo, 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 de la facilidad de separación de las trazas del disolvente del producto durante la purificación. Normalmente, el etanol o el isopropanol son buenos disolventes para la reacción.

45 Normalmente, la reacción de dehidroyodación puede llevarse a cabo mediante la adición de uno de los reactivos (ya sea la sustancia básica o el trihidroyodoperfluoroalcano) al otro reactivo en un recipiente de reacción adecuado. Dicha reacción puede fabricarse a partir de vidrio, cerámica o metal y, preferentemente, se agita con un mecanismo impulsor o de agitación.

55 Las temperaturas adecuadas para la reacción de dehidroyodación son de aproximadamente 10 °C a aproximadamente

100 °C, preferentemente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 70 °C. La reacción de dehidroyodación puede realizarse a presión ambiente o a presión reducida o elevada. Cabe destacar las reacciones de dehidroyodación en las que el compuesto de Fórmula I se destila fuera del recipiente de reacción a medida que se forma.

5 Como alternativa, la reacción de dehidroyodación puede realizarse poniendo en contacto una solución acuosa de dicha sustancia básica con una solución del trihidroyodoperfluoroalcano en uno o más disolventes orgánicos de menor polaridad tales como un alcano (por ejemplo, hexano, heptano u octano), hidrocarburo aromático (por ejemplo, tolueno), hidrocarburo halogenado (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o percloroetileno) o éter (por ejemplo, dietiléter, metil *tert*-butil éter, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, 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 (por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio, hidrosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de trietilbencilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio y cloruro de tricaprilmilmetilamonio), haluros de fosfonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de tetrafenilfosfonio), o compuestos de poliéter cíclico conocidos en la técnica como éteres corona (por ejemplo, 18-corona-6 y 15-corona-5).

15 Como alternativa, la reacción de dehidroyodación puede realizarse en ausencia de disolvente añadiendo el trihidroyodoperfluoroalcano a una sustancia básica sólida o líquida.

20 Los tiempos de reacción adecuados para las reacciones de dehidroyodación son de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente seis horas o más dependiendo de la solubilidad de los reactivos. Normalmente, la reacción de dehidroyodación es rápida y requiere de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente tres horas para completarse.

El compuesto de Fórmula I puede recuperarse de la mezcla de reacción de dehidroyodación mediante separación de fases después de la adición de agua, mediante destilación al vacío o mediante una combinación de los mismos.

25 Las fluoroolefinas también pueden comprender 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). Las fluoroolefinas de Fórmula II, pueden tener al menos aproximadamente 3 átomos de carbono en la molécula, pueden tener al menos aproximadamente 4 átomos de carbono en la molécula o pueden tener al menos aproximadamente 5 átomos de carbono en la molécula.

30 Las fluoroolefinas cíclicas representativas de Fórmula II se enumeran en la Tabla 2.

TABLA 2

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

35 Las fluoroolefinas también pueden comprender aquellos compuestos enumerados en la Tabla 3.

TABLA 3

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFO-1225ye	CF ₃ CF=CHF	1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFO-1225zc	CF ₃ CH=CF ₂	1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFO-1225yc	CHF ₂ CF=CF ₂	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFO-1234ye	CHF ₂ CF=CHF	1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFO-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFO-1234ze	CF ₃ CH=CHF	1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFO-1234yc	CH ₂ FCF=CF ₂	1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno
HFO-1234zc	CHF ₂ CH=CF ₂	1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFO-1243yf	CHF ₂ CF=CH ₂	2,3,3-trifluoro-1-propeno
HFO-1243zf	CF ₃ CH=CH ₂	3,3,3-trifluoro-1-propeno
HFO-1243yc	CH ₃ CF=CF ₂	1,1,2-trifluoro-1-propeno
HFO-1243zc	CH ₂ FCH=CF ₂	1,1,3-trifluoro-1-propeno
HFO-1243ye	CH ₂ FCF=CHF	1,2,3-trifluoro-1-propeno
HFO-1243ze	CHF ₂ CH=CHF	1,3,3-trifluoro-1-propeno
FC-1318my	CF ₃ CF=CFCF ₃	1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno
FC-1318cy	CF ₃ CF ₂ CF=CF ₂	1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno
HFO-1327my	CF ₃ CF=CHCF ₃	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno

(continuación)

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFO-1327ye	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFO-1327py	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno
HFO-1327et	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHF}$	1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno
HFO-1327cz	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFO-1327cye	$\text{CF}_2=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFO-1327cyc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFO-1336yf	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFO-1336ze	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFO-1336eye	$\text{CHF}=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFO-1336eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFO-1336pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFO-1336qy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno
HFO-1336pz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFO-1336mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$	1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFO-1336qc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno
HFO-1336pe	$\text{CF}_2=\text{CFCHF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFO-1336ft	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno
HFO-1345qz	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno
HFO-1345mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$	1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno
HFO-1345fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFO-1345mzz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno
HFO-1345sy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3-pentafluoro-2-buteno
HFO-1345fyc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFO-1345pyz	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$	1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno
HFO-1345cyc	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno
HFO-1345pyy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno
HFO-1345eyc	$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,2,3,3,4-pentafluoro-1-buteno
HFO-1345ctm	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno
HFO-1345ftp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$	2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propeno
HFO-1345fye	$\text{CH}_2=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$	2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFO-1345eyf	$\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFO-1345eze	$\text{CHF}=\text{CHCHF}_2\text{CF}_3$	1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFO-1345ezc	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	1,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFO-1345eye	$\text{CHF}=\text{CFCHF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFO-1354fzc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno
HFO-1354ctp	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno
HFO-1354etm	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno
HFO-1354tftp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$	2-(difluorometil)-3,3-difluoro-1-propeno
HFO-1354my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$	1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno
HFO-1354mzy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno
FC-141-10myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno
FC-141-10cy	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno
HFO-1429mzt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFO-1429myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFO-1429mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFO-1429eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFO-1429czc	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFO-1429cycc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFO-1429pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFO-1429myyc	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFO-1429myye	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFO-1429eyym	$\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno

ES 3 011 852 T3

(continuación)

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFO-1429cyzm	$\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1429mzt	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFO-1429czym	$\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1438fy	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno
HFO-1438eycc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno
HFO-1438ftmc	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1438czzm	$\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1438ezym	$\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1438ctmf	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1447fzy	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$	3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1447fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFO-1447fycc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFO-1447czcf	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFO-1447mytm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno
HFO-1447fyz	$\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1447ezz	$\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1447qzt	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFO-1447sy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFO-1456szt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	3-(trifluorometil)-4,4,4-trifluoro-2-buteno
HFO-1456szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno
HFO-1456mstz	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno
HFO-1456fzce	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$	3,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-penteno
HFO-1456ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
FC-151-12C	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluoro-1-hexeno (o perfluoro-1-hexeno)
FC-151-12mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluoro-3-hexeno (o perfluoro-3-hexeno)
FC-151-12mmtt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno
FC-151-12mmzz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
HFO-152-11mmtz	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFO-152-11 mmyyz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
PFBE (o HFO-1549fz)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno (o perfluorobutiletileno)
HFO-1549fztmm	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno
HFO-1549mmtts	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFO-1549fycz	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno
HFO-1549myts	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno
HFO-1549mzzz	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
HFO-1558szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno
HFO-1558fzccc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-2-hexeno
HFO-1558mmtzc	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFO-1558ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno
HFO-1567fts	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno

(continuación)

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFO-1567szz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno
HFO-1567zfc	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno
HFO-1567sfyy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno
HFO-1567zfy	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno
HFO-1567myzzm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno
HFO-1567mmtf	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
FC-161-14myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno
FC-161-14mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno
HFO-162-13mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno
HFO-162-13myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno
HFO-162-13mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno
HFO-162-13mcyz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno
PEVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$	pentafluoroetil trifluorovinil éter
PMVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$	trifluorometil trifluorovinil éter

Los compuestos enumerados en la Tabla 2 y la Tabla 3 están disponibles comercialmente o pueden prepararse mediante procesos conocidos en la técnica o como se describe en el presente documento.

- 5 El 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno puede prepararse a partir de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$) por dehidrofluoración en KOH sólido en fase de vapor a temperatura ambiente. La síntesis de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano se describe en el documento US 6.066.768.
- 10 El 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno puede prepararse a partir de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH utilizando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60 °C. 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-trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) a aproximadamente 200 °C bajo una presión autógena durante aproximadamente 8 horas.
- 15 El 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno puede prepararse por dehidrofluoración de 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropentano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) utilizando KOH sólido o en un catalizador de carbono a 200-300 °C. El 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropentano puede prepararse por hidrogenación de 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).
- 20 El 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno puede prepararse por dehidrofluoración de 1,1,1,2,3,3,4-heptafluorobutano ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHFCF}_3$) utilizando KOH sólido.
- 25 El 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno puede prepararse por dehidrofluoración de 1,1,1,2,2,4,4-heptafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) utilizando KOH sólido.
- El 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno puede prepararse por dehidrofluoración de 1,1,1,3,3,4,4-heptafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) utilizando KOH sólido.
- 30 El 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno puede prepararse por dehidrofluoración de 1,1,1,2,2,3-hexafluorobutano ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) utilizando KOH sólido.
- El 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno puede prepararse por dehidrofluoración de 1,1,1,3,3,4-hexafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$) utilizando KOH sólido.
- 35 El 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno puede prepararse haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$) con KOH acuoso a 120 °C.
- 40 El 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno puede prepararse a partir de ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH utilizando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60 °C. La síntesis de 4-yodo-1,1,1,2,2,5,5,5-octafluoropentano puede llevarse a cabo por reacción de perfluoroetil yoduro ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) y 3,3,3-trifluoropropeno a aproximadamente 200 °C bajo una 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 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH utilizando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente

60 °C. La síntesis de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-yodohexano puede llevarse a cabo por reacción de perfluoroetilyoduro ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) y 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) a aproximadamente 200 °C bajo una presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

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

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

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

15 El 2,3,3,4,4,5,5,5-ocatafluoro-1-penteno puede prepararse por dehidrofluoración de 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentano en KOH sólido.

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

20 El 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno puede prepararse convirtiendo al menos uno de HCFC-244bb o HFC-245eb en HFO-1234yf.

El 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno puede prepararse convirtiendo HFC-245fa en HFO-1234ze.

25 Muchos de los compuestos de Fórmula I, Fórmula II, Tabla 1, Tabla 2, y Tabla 3 existen como diferentes isómeros o estereoisómeros configuracionales. Cuando no se designa el isómero específico, la presente invención pretende incluir todos los isómeros configuracionales individuales, estereoisómeros únicos, o cualquier combinación de los mismos. Por poner un ejemplo, F11E tiene por objeto representar el isómero E, el isómero Z, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier relación. Como ejemplo adicional, HFO-1225ye tiene por objeto representar el isómero E, el isómero Z, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier relación.

30 El componente de fluoroolefina de la composición del recipiente de acuerdo con la invención comprende HFO-1234yf y/o HFO-1234ze. En otra realización particular, la fluoroolefina comprende HFO-1234yf y/o HFO-1234ze con una pureza superior al 99 % en peso, superior al 99,5 % en peso de pureza y, en algunos casos, superior al 99,5 al 99,98 por ciento de pureza. En otra realización particular, la fluoroolefina comprende al menos el 99,5 % en peso de 1234yf o 1234ze y menos del 0,5 y más del 0,0001 % en peso de la otra fluoroolefina, menos de 0,3 y, en algunos casos, menos de 0,2.

40 En otra realización particular, el componente de fluoroolefina comprende más de aproximadamente el 99,5 % en peso de HFO-1234yf y uno o más miembros seleccionados entre el grupo que consiste en HFO-1225ye, HFO-1243zf, HFO-1234ze, HFC-236ea, HFC-244bb, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-245cb, 3,3,3-trifluoropropino y mezclas de los mismos. La cantidad de HFO-1225ye (isómeros E/Z) puede variar de más de 0 a aproximadamente 200 ppm en peso, de aproximadamente 1 a aproximadamente 150 ppm y, en algunos casos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 ppm. La cantidad de HFO-1243zf puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 250 ppm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 ppm y, en algunos casos, de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 ppm. La cantidad de HFO-1234ze (isómero E) puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.500 ppm, de aproximadamente 5 a aproximadamente 1.000 ppm y, en algunos casos, de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 ppm. La cantidad de HFC-236ea puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 ppm, de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 ppm y, en algunos casos, de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 ppm. La cantidad de HFC-245fa, HFC-245eb y/o HFC-245cb puede variar de aproximadamente 0 a aproximadamente 20, de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 y, en algunos casos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 ppm. La cantidad de 3,3,3-trifluoropropino puede variar de aproximadamente 0 a aproximadamente 500 ppm, de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm y, en algunos casos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 ppm.

55 En otra realización, el componente de fluoroolefina comprende HFO-1234yf y al menos un compuesto adicional seleccionado entre el grupo que consiste en 1114, 1123, 1131a, 1131 trans, 1140, 1214ya, 1216, 1224yd, 1225ye(E), 1233zd(E), 1234ze(E), 1252, 143a, 225, 245eb, 254eb, 263fb, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$, 236fa, 142b, 244cc, 1223, 1132 a, 2316, isómero de 1327, 1336mzzE, isómero de 1336, 1234zeZ e isómero de 1224. En una realización particular, el componente de fluoroolefina comprende HFO-1234yf y más de cero y menos de aproximadamente el 1 % en peso, menos de aproximadamente el 0,5 % en peso y, en algunos casos, menos del 0,25 % en peso de compuestos adicionales.

60 Cualquier cantidad eficaz adecuada de inhibidor puede usarse en las composiciones anteriores que comprenden al menos una fluoroolefina. Tal como se describe en el presente documento, la expresión "cantidad eficaz" se refiere a una cantidad de inhibidor de la presente invención que, cuando se añade a una composición que comprende al menos una fluoroolefina, da como resultado una composición en donde la fluoroolefina no interactuará con un iniciador, y/o se degradará para

producir una reducción tan grande en el rendimiento, por ejemplo, cuando se usa en un aparato de refrigeración en comparación con la composición sin inhibidor. Para los aparatos de enfriamiento, dichas cantidades eficaces de inhibidor pueden determinarse mediante ensayos en las condiciones de la prueba estándar ASHRAE 97-2007 (RA 2017). En una realización determinada de la presente invención puede decirse que una cantidad eficaz es aquella cantidad de inhibidor que, cuando se combina con una composición refrigerante que comprende al menos una fluoroolefina permite que un aparato de enfriamiento que utiliza dicha composición que comprende al menos una fluoroolefina funcione con el mismo nivel de rendimiento de refrigeración y capacidad de enfriamiento que como si lo hiciera 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 del refrigerante que se haya utilizado en un sistema similar en el pasado, que se estaba siendo utilizado como fluido de trabajo.

La presente invención emplea cantidades eficaces de al menos uno de los inhibidores anteriores. Las cantidades eficaces comprenden de 30 ppm a 3.000 ppm en peso, en función del peso total de la composición.

Las composiciones anteriores pueden comprender además al menos un antioxidante. Aunque se puede emplear cualquier oxidante adecuado, ejemplos de oxidantes adecuados comprenden al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado, terc-butilhidroquinona, galato, 2-fenil-2-propanol, 1-(2,4,5-trihidroxifenil)-1-butanona, fenólicos, derivados de bisfenol metano, 2,2'-metileno bis (4-metil-6-t-butil fenol), y combinaciones de los mismos. La cantidad de antioxidante puede variar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5.000 ppm en peso, de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 2000 ppm y, en algunos casos, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1000 ppm. Un ejemplo de una realización particular se refiere al uso del antioxidante anterior con al menos un inhibidor que comprende α -terpineno y limoneno. Un ejemplo de una realización particular se refiere al uso del antioxidante anterior con un inhibidor que comprende al menos uno de α -terpineno y limoneno.

En una realización, las composiciones anteriores pueden comprender además al menos un compuesto adicional seleccionado entre el grupo que consiste en fluoroolefinas (como se ha descrito anteriormente en el presente documento), hidrofluorocarburos, hidrocarburos, dimetil éter, CF_3I , amoniaco, dióxido de carbono (CO_2) y mezclas de los mismos, es decir, mezclas de cualquiera de los compuestos adicionales enumerados en este párrafo. La cantidad de compuesto adicional puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 % en peso, de aproximadamente 5 a aproximadamente 75 % y, en algunos casos, de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 %.

En una realización, los compuestos adicionales comprenden hidrofluorocarburos. Los compuestos de hidrofluorocarburo (HFC) comprenden compuestos saturados que contienen carbono, hidrógeno y flúor. De especial utilidad son los hidrofluorocarburos que tienen de 1-7 átomos de carbono y que tienen un punto de ebullición normal de aproximadamente -90°C a aproximadamente 80°C . Los hidrofluorocarburos son productos comerciales disponibles de una serie de fuentes, o pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica. Los compuestos de hidrofluorocarburo representativos incluyen, aunque sin limitación, 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 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a), 1,1,1-trifluoroetano (CF_3CH_3 , HFC-143a), 1,1-difluoroetano (CHF_2CH_3 , HFC-152a), fluoroetano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-161), 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-227ca), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$, HFC-227ea), 1,1,2,2,3,3,3-hexafluoropropano ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-236ca), 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-236cb), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-236cb), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC-236fa), 1,1,2,2,3-pentafluoropropano ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-245ca), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-245cb), 1,1,2,3,3-pentafluoropropano ($\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-245ea), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-245eb), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-245fa), 1,2,2,3-tetrafluoropropano ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-254ca), 1,1,2,2-tetrafluoropropano ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-254cb), 1,1,2,3-tetrafluoropropano ($\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-254ea), 1,1,1,2-tetrafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-254eb), 1,1,3,3-tetrafluoropropano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-254fa), 1,1,1,3-tetrafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-254fb), 1,1,1-trifluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-263fb), 2,2-difluoropropano ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-272ca), 1,2-difluoropropano ($\text{CH}_2\text{FCHFCH}_3$, HFC-272ea), 1,3-difluoropropano ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-272fa), 1,1-difluoropropano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-272fb), 2-fluoropropano ($\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-281ea), 1-fluoropropano ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_3$, HFC-281fa), 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-338pcc), 1,1,1,2,2,4,4,4-octafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-338mf), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-365mfc), 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano ($\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$, HFC-43-10mee), y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoroheptano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-63-14mee).

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden hidrocarburos. Los hidrocarburos comprenden compuestos que tienen únicamente carbono e hidrógeno. De especial utilidad son los compuestos que tienen de 3-7 átomos de carbono. Los hidrocarburos están disponibles comercialmente a través de numerosos proveedores de productos químicos. Los hidrocarburos representativos incluyen, aunque sin limitación, 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 dimetiléter (DME, CH_3OCH_3). El DME está disponible comercialmente.

En otra realización, los compuestos adicionales comprenden yodotrifluorometano (CF₃I), que está disponible comercialmente a partir de varias fuentes o pueden ser preparados por métodos conocidos en la técnica.

5 En otra realización, los compuestos adicionales comprenden dióxido de carbono (CO₂), que está disponible comercialmente a partir de varias fuentes o pueden ser preparados por métodos conocidos en la técnica.

10 En otra realización, las composiciones anteriores están sustancialmente libres de compuestos adicionales y, concretamente, sustancialmente libres de al menos uno de dimetil éter, CF₃I, amoníaco y dióxido de carbono. En un aspecto preferido de esta realización, las composiciones anteriores están sustancialmente libres de CF₃I. Por "sustancialmente libre de compuestos adicionales" se entiende que las composiciones así como el inhibidor, comprenden menos de aproximadamente el 10 %, normalmente menos de aproximadamente el 5 % y, en algunos casos, el 0 % de los compuestos adicionales.

15 Conviene destacar especialmente las composiciones de fluoroolefinas que comprenden HFO-1234yf y/o HFO-1234ze y los compuestos adicionales que comprenden: HFO-1225ye y HFC-32; HFO-1225ye y HFC-134a; HFO-1225ye, HFC-134a, y HFC-32; HFO-1225ye y HFO-1234yf; HFO-1225ye, HFC-32; HFO-1225ye, HFO-1225ye, y HFC-125. Las composiciones de fluoroolefinas adicionales comprenden una combinación de al menos uno de HFO-1234yf y HFO-1234ze, así como i) 134a, 32 y 125; ii) 134a; iii) 227ea; iv) 236fa; y v) 134.

20 En otras realizaciones, la fluoroolefina comprende al menos aproximadamente el 99 % en masa de HFO-1234yf y más del 0 pero menos del 1 % en masa de al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFC-134a, HFO-1243zf, HFO-1225ye, HFO-1234ze, 3,3,3-trifluoro-1-propino, HCFO-1233xf, HFC-245cb y combinaciones de los mismos.

25 En otras realizaciones, la fluoroolefina comprende al menos aproximadamente el 99 % en masa de HFO-1234ze y más del 0 pero menos del 1 % en masa de al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFO-1234yf, HFC-245fa, HFC-236fa, HFO-1234ye y combinaciones de los mismos.

30 En otras realizaciones, la fluoroolefina comprende una o más de las fluoroolefinas anteriores que se combinan con al menos un hidrofluorocarburo. Ejemplos de hidrofluorocarburos adecuados comprenden al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa y HFC-227ea. La cantidad de hidrofluorocarburos puede variar de aproximadamente 25 a aproximadamente 75, de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 y, en algunos casos, de aproximadamente 30 a aproximadamente 50.

35 Si se desea la composición combinada puede comprender además al menos un miembro adicional seleccionado entre el grupo que consiste en HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122 y CFC-1113. La cantidad del miembro adicional puede comprender más del 0 a aproximadamente el 5 % en peso, o de aproximadamente 0 a aproximadamente el 2 % en peso y, en algunos casos, de aproximadamente 0 a aproximadamente el 0,5 % en peso. En una realización particular, las cantidades anteriores de miembros adicionales se combinan con al menos uno de HFO-1234yf y HFO-1234ze. En otra realización particular, las cantidades anteriores de miembros adicionales se combinan con al menos uno de HFO-1234yf y HFO-1234ze y al menos un hidrofluorocarburo seleccionado entre el grupo que consiste en HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa y HFC-227ea y, en algunos casos, se combinan con dióxido de carbono.

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

65 En otra realización, los lubricantes comprenden aquellos que han sido diseñados para su uso con refrigerantes de hidrofluorocarburo y son miscibles con refrigerantes en condiciones de funcionamiento de "aparatos" de aire acondicionado y refrigeración por compresión. Dichos lubricantes y sus propiedades se analizan en "Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", R. L. Shubkin, editor, Marcel Dekker, 1993. Dichos lubricantes incluyen, aunque sin limitación, ésteres de poliol (POE) tales como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicoles (PAG) tales como

RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan) y éteres de polivinilo (PVE).

Los lubricantes se seleccionan teniendo en cuenta los requisitos de un compresor dado y el entorno al que estará expuesto el lubricante. La cantidad de lubricante puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 y, en algunos casos, de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. En una realización particular, las composiciones anteriores se combinan con un lubricante de PAG para su uso en un sistema de A/C de automóvil que tenga un motor de combustión interna. En otra realización particular, las composiciones anteriores se combinan con un lubricante de POE para su uso en un sistema de A/C de automóvil que tenga un tren de transmisión eléctrica o eléctrica híbrida.

En una realización, además del inhibidor, la composición puede comprender al menos un aditivo que puede mejorar la vida útil del refrigerante y del sistema de aire acondicionado y la durabilidad del compresor, que son deseables. En un aspecto, las composiciones anteriores comprenden al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en depuradores de ácidos, potenciadores del rendimiento y supresores de llama.

Los aditivos que pueden mejorar la vida útil del refrigerante y del A/C y la durabilidad del compresor son deseables. En un aspecto, la composición que contiene refrigerante se usa para introducir lubricante en el sistema de A/C, así como otros aditivos, tales como a) depuradores de ácidos, b) potenciadores del rendimiento, y c) supresores de llama.

Un depurador de ácidos puede comprender un siloxano, un compuesto aromático activado, o una combinación de ambos. Serrano *et al* (párrafo 38 del documento US 2011/0272624 A1) divulgan que el siloxano puede ser cualquier molécula que tenga una funcionalidad siloxi. El siloxano puede incluir un alquilsiloxano, un arilsiloxano, o un siloxano que contenga mezclas de sustituyentes de arilo y alquilo. Por ejemplo, el siloxano puede ser un alquilsiloxano, incluyendo un dialquilsiloxano o un polidialquilsiloxano. Los siloxanos preferidos incluyen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de silicio, es decir, un grupo que tiene la estructura: SiOSi. Por ejemplo, el siloxano puede ser un siloxano de Fórmula IV: $R_1[Si(R_2R_3)4O]_nSi(R_2R_3)R_4$, Cuando n es 1 o más. Los siloxanos de Fórmula IV tienen n que es preferentemente 2 o más, más preferentemente 3 o más, (por ejemplo, aproximadamente 4 o más). Los siloxanos de fórmula IV tienen n que es preferentemente aproximadamente 30 o menos, más preferentemente aproximadamente 12 o menos y lo más preferentemente aproximadamente 7 o menos. Preferentemente el grupo R4 es un grupo arilo o un grupo alquilo. Preferentemente, los grupos R2 son grupos arilo o grupos alquilo o mezclas de los mismos. Preferentemente, los grupos R3 son grupos arilo o grupos alquilo o mezclas de los mismos. Preferentemente el grupo R4 es un grupo arilo o un grupo alquilo. Preferentemente R1, R2, R3, R4, o cualquier combinación de los mismos no son hidrógeno. Los grupos R2 de una molécula pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, los grupos R2 de una molécula son iguales. Los grupos R2 de una molécula pueden ser iguales o diferentes a los grupos R3. Preferentemente, los grupos R2 y los grupos R3 de una molécula son iguales. Los siloxanos preferidos incluyen siloxanos de Fórmula IV, en donde R1, R2, R3, R4, R5, o cualquier combinación de los mismos es un metilo, etilo, propilo o butilo, o cualquier combinación de los mismos. Los siloxanos a modo de ejemplo que pueden utilizarse incluyen hexametildisiloxano, polidimetilsiloxano, polimetilfenilsiloxano, dodecametilpentasiloxano, decameticilopentasiloxano, decametiltetrasiloxano, octametiltrisiloxano, o cualquier combinación de los mismos.

Como se describe en Serrano *et al.*, párrafo [0039], en un aspecto, el siloxano es un alquilsiloxano que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tal como hexametildisiloxano. El siloxano también puede ser un polímero tal como polidialquilsiloxano. Cuando el grupo alquilo es un metilo, etilo, propilo, butilo o cualquier combinación de los mismos. Los polidialquilsiloxanos adecuados tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000. Los siloxanos muy preferidos incluyen hexametildisiloxano, polidimetilsiloxano y combinaciones de los mismos. El siloxano puede consistir esencialmente en polidimetilsiloxano, hexametildisiloxano, o una combinación de los mismos.

El compuesto aromático activado puede ser cualquier molécula aromática activada para una reacción de adición de Friedel-Crafts, o sus mezclas. Una molécula aromática activada para una reacción de adición de Friedel-Crafts se define como cualquier molécula aromática capaz de una reacción de adición con ácidos minerales. Especialmente, las moléculas aromáticas capaces de realizar reacciones de adición con ácidos minerales, ya sea en el entorno de aplicación (sistema de AC) o durante la prueba de estabilidad térmica ASHRAE 97: 2007 "Sealed Glass Tube Method to Test the Chemical Stability of Materials for Use within Refrigerant Systems". Dichas moléculas o compuestos se activan normalmente mediante la sustitución de un átomo de hidrógeno del anillo aromático por uno de los siguientes grupos: NH₂, NHR, NR₂, ADH, AD, NHCOCH₃, NHCOR, 4OCH₃, OR, CH₃, 4C₂H₅, R, o C₆H₅, donde R es un hidrocarburo (preferentemente un hidrocarburo que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 átomos de carbono). La molécula aromática activada puede ser un alcohol o un éter, donde el átomo de oxígeno (es decir, el átomo de oxígeno del grupo alcohol o éter) está unido directamente a un grupo aromático. La molécula aromática activada puede ser una amina, donde el átomo de nitrógeno (es decir, el átomo de nitrógeno del grupo amina) está unido directamente a un grupo aromático. Como ejemplo, la molécula aromática activada puede tener la fórmula ArXR_n, Donde X es O (es decir, oxígeno) o N (es decir, nitrógeno); n:1 cuando X:O; n:2 cuando X:N; Ar es un grupo aromático (es decir, grupo C₆H₅); R puede ser H o un grupo que contenga carbono; y cuando n:2, los grupos R pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, R puede ser H (es decir, hidrógeno), Ar, un grupo alquilo o cualquier combinación de los mismos. Las moléculas aromáticas activadas a modo de ejemplo que pueden emplearse en una composición refrigerante según las enseñanzas del presente documento incluyen óxido de difenilo (es decir, difenil éter), metil fenil éter (por ejemplo, anisol), etil fenil éter, butil fenil éter o cualquier

combinación de los mismos. Una molécula aromática activada muy preferida para la reacción de adición de Friedel-Crafts es óxido de difenilo.

Como se describe en Serrano *et al.*, párrafo [0045], el depurador de ácidos (por ejemplo, el compuesto aromático activado, el siloxano, o ambos) puede estar presente en cualquier concentración que resulte en un número de ácido total relativamente bajo, una concentración total de haluros relativamente baja, una concentración total de ácidos orgánicos relativamente baja, o cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, el depurador de ácidos está presente en una concentración superior a aproximadamente 0,0050 % en peso, más preferentemente superior a aproximadamente el 0,05 % en peso, e incluso más preferentemente superior a aproximadamente el 0,1 % en peso (por ejemplo, superior a aproximadamente el 0,5 % en peso) en función del peso total de la composición refrigerante. El depurador de ácidos está presente preferentemente en una concentración inferior a aproximadamente el 3 % en peso, más preferentemente inferior a aproximadamente 2,5 % en peso, y lo más preferentemente superior a aproximadamente 2 % en peso (por ejemplo, inferior a aproximadamente 1,8 % en peso) en función del peso total de la composición refrigerante.

Los ejemplos adicionales de depuradores de ácidos que pueden incluirse en la composición refrigerante y que preferentemente se excluyen de la composición refrigerante son los descritos por Kaneko (solicitud de patente de EE. UU. N.º 11/575.256, publicada con el número de patente de EE. UU. 2007/0290164, párrafo 42), tal como uno o más de: fenil glicidil éteres, alquil glicidil éteres, alquilenglicidilglicidiléteres, ciclohexenóxidos, otolenóxidos, o compuestos epoxi tales como aceite de soja epoxidado, y los descritos por Singh *et al.* (solicitud de patente de EE. UU. N.º 11/250.219, publicada como 20060116310, párrafos 34-42).

Los aditivos preferidos incluyen aquellos descritos las patentes de EE. UU. N.º 5.152.926; 4.755.316. Concretamente, los aditivos de extrema presión preferidos incluyen mezclas de (A) toliltriazol o sus derivados sustituidos, (B) una amina (por ejemplo, Jeffamine M-600) y (C) un tercer componente que es (i) un éster de fosfato etoxilado (por ejemplo, Antara tipo LP-700), o (ii) un alcohol de fosfato (por ejemplo, ZELEC tipo 3337), o (iii) un dialquilditiofosfato de zinc (por ejemplo, Lubrizol tipo 5139, 5604, 5178 o 5186), o (iv) un mercaptobenzotiazol, o (v) un derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-triadiazol (por ejemplo, Curvan 826) o una mezcla de los mismos. Se proporcionan ejemplos adicionales de aditivos que pueden usarse en la patente de EE. UU. N.º 5.976.399 (Schnur, 5:12-6:51).

El índice de acidez se mide de acuerdo con la norma ASTM D664-01 en unidades de mg de KOH/ g. La concentración total de haluros, la concentración de iones de flúor y la concentración total de ácidos orgánicos se mide por cromatografía iónica. La estabilidad química del sistema de refrigeración se mide de acuerdo con ASHRAE 97: 2007 (RA 2017) "Sealed Glass Tube Method to Test the Chemical Stability of Materials for Use within Refrigerant Systems". La viscosidad del lubricante se analiza a 40 °C según la norma ASTM D-7042.

Mouli *et al.* (documentos WO 2008/027595 y WO 2009/042847) enseñan el uso de alquilsilanos como estabilizador en composiciones refrigerantes que contienen fluoroolefinas. Los aditivos de fosfatos, fosfitos, epóxidos y fenólicos también se han empleado en ciertas composiciones refrigerantes. Estos se describen, por ejemplo, por Kaneko (solicitud de patente de EE. UU. N.º de serie 11/575.256, publicada como publicación de EE. UU. 2007/0290164) y Singh *et al.* (solicitud de patente de EE. UU. con N.º de serie 11/250.219, publicada como publicación de EE. UU. 2006/0116310).

Los supresores de llama preferidos incluyen los descritos en la solicitud de patente "*Compositions containing fluorine substituted olefins CA 2557873 A1*" junto con productos fluorados tales como HFC-125 y/o lubricantes Krytox® y descritos en la solicitud de patente "*Compositions comprising fluoroolefins and uses thereof WO2009018117A1*".

Las composiciones pueden prepararse mediante cualquier método conveniente para combinar la cantidad deseada de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades de los componentes deseados y, a continuación, combinar los componentes en un recipiente apropiado. Se puede usar agitación, si se desea.

Otra realización de la invención se refiere al almacenamiento de las composiciones anteriores en fases gaseosas y/o líquidas dentro de un recipiente sellado en donde la concentración de oxígeno y/o agua en las fases gaseosas y/o líquidas varía de aproximadamente 3 ppm en volumen a menos de aproximadamente 3.000 ppm en volumen a una temperatura de aproximadamente 25 °C, aproximadamente 5 ppm en volumen a menos de aproximadamente 1.000 ppm en volumen y, en algunos casos, aproximadamente 5 ppm en volumen a menos de aproximadamente 500 ppm en volumen.

El recipiente para almacenar las composiciones anteriores puede construirse de cualquier material y diseño adecuados que sean capaces de sellar las composiciones en su interior manteniendo al mismo tiempo las fases gaseosas y líquidas. Los ejemplos de recipientes adecuados comprenden recipientes resistentes a la presión, tales como un tanque, un cilindro de llenado, y un cilindro de llenado secundario. El recipiente puede estar construido de cualquier material adecuado, tal como acero al carbono, acero al manganeso, acero al cromo-molibdeno, entre otros aceros de baja aleación, acero inoxidable y, en algún caso, una aleación de aluminio. El recipiente puede incluir una tapa o válvulas para perforar adecuadas para distribuir sustancias inflamables.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar determinadas realizaciones de la invención y no limitarán el alcance de las reivindicaciones adjuntas..

EJEMPLO 1

Se calentó una mezcla de HFO-1234yf (30 g que tienen al menos un 99,5 % en peso de pureza*) e iniciador (y sin inhibidor) en un tubo de agitación de 210 ml a la temperatura y durante el periodo de tiempo proporcionados en la Tabla 4. El tubo de agitación se inspeccionó visualmente para detectar la formación de polímeros, así como mediante el uso de IR de acuerdo con métodos convencionales mediante la detección de picos de polímeros yf. El polímero también puede detectarse utilizando métodos de RMN convencionales.

*El HFO-1234yf comprendía HFO-1234yf al 99,7 % en peso, HFO-1234ze 1000 ppm, HFO-1225yeZ 150 ppm, trifluoropropino 3 ppm comprendiendo el resto compuestos que no afectan al rendimiento de la mezcla o el iniciador.

TABLA 4

Ejemplos	Inhibidor	concen. (ppm)	Iniciador	tiempo	T (°C)	polímero (% en peso)
Control-1	Ninguno		aire (3300 ppm)	2 semanas	75	0,003
1	d-limoneno	50 ppm	aire (3300 ppm)	2 semanas	75	N/D
2	d-limoneno	100 ppm	aire (3300 ppm)	2 semanas	75	N/D
3	α -terpineno	100 ppm	aire (3300 ppm)	2 semanas	75	N/D
Control-2	Ninguno		aire (10000 ppm)	2 semanas	100	2,8
4	d-limoneno	500 ppm	aire (10000 ppm)	2 semanas	100	<1
5	d-limoneno	1000 ppm	aire (10000 ppm)	2 semanas	100	<1
6	α -terpineno	1000 ppm	aire (10000 ppm)	2 semanas	100	<1
Control-3	Ninguno		hidroperóxido de cumeno (1700 ppm)	3 días	50	0,07
7	d-limoneno	100 ppm	hidroperóxido de cumeno (1700 ppm)	3 días	50	N/D
8	α -terpineno	100 ppm	hidroperóxido de cumeno (1700 ppm)	3 días	50	N/D
Control-4	Ninguno		aire (3300 ppm)	2 semanas	150	0,05
9	d-limoneno	100 ppm	aire (3300 ppm)	2 semanas	150	<0,003
10	d-limoneno	200 ppm	aire (3300 ppm)	2 semanas	150	N/D
11	α -terpineno	200 ppm	aire (3300 ppm)	2 semanas	150	N/D
Control-5	Ninguno		aire (6600 ppm)	2 semanas	100	1,34
12	d-limoneno	100 ppm	aire (6600 ppm)	2 semanas	100	<0,003
13	d-limoneno	200 ppm	aire (6600 ppm)	2 semanas	100	N/D
14	α -terpineno	200 ppm	aire (6600 ppm)	2 semanas	100	N/D
15	α -terpineno + hidroxitolueno butilado	200 ppm	aire (6600 ppm)	2 semanas	100	N/D
16	d-limoneno + hidroxitolueno butilado	200 ppm	aire (6600 ppm)	2 semanas	101	N/D

(continuación)

Ejemplos	Inhibidor	concen. (ppm)	Iniciador	tiempo	T (°C)	polímero (% en peso)
Control-6	Ninguno		aire (6600 ppm)	2 semanas	40	0,003
Control-7	Ninguno		aire (10000 ppm)	2 semanas	40	0,01
17	d-limoneno	200	aire (6600 ppm)	2 semanas	40	N/D
18	d-limoneno	200	aire (10000 ppm)	2 semanas	40	N/D
19	α -terpineno	200	aire (6600 ppm)	2 semanas	40	N/D
20	α -terpineno	200	aire (10000 ppm)	2 semanas	40	N/D
21	α -terpineno + hidroxitolueno butilado	200	aire (6600 ppm)	2 semanas	40	N/D
22	d-limoneno + hidroxitolueno butilado	200	aire (10000 ppm)	2 semanas	40	N/D

EJEMPLO 2

- 5 Una combinación de refrigerante que comprendía una mezcla de HFO-1234yf (30 g con la composición del Ejemplo 1), al menos un compuesto adicional y un iniciador (y sin inhibidor) se calentó en un tubo de agitación de 210 ml a la temperatura y durante el periodo de tiempo proporcionados en la Tabla 5. Los Ejemplos 1-6 evalúan un inhibidor con refrigerante Opteon™ XP-10 (R513a) y un lubricante disponible comercialmente. Los Ejemplos 7-12 evalúan un inhibidor con refrigerante Opteon™ XP-40 (R449a) y un lubricante disponible comercialmente. Los Ejemplos 13-18 evalúan un inhibidor con HFO-1234yf y un lubricante disponible comercialmente. El refrigerante XP10 comprende un 56 % en peso de HFO1234yf y un 44 % en peso de HFC-134a, y el refrigerante XP40 comprende un 24,3 % en peso de R32, un 24,7 % en peso de R125, un 25,3 % en peso de 1234yf y un 25,7 % en peso de 134a. Los refrigerantes XP10 y XP40 están disponibles comercialmente en The Chemours Company. El tubo de agitación se inspeccionó visualmente para detectar la formación de polímero, así como mediante el uso de IR. Los datos que se presentan a continuación son ppm en peso.

TABLA 5

Ejemplos	inhibidor	concen. (ppm)	Lubricante	Iniciador	tiempo	T (°C)	polímero (% en peso)
Control	Ninguno			aire (2000 ppm)	2 semanas	135	0,003
1	d-limoneno	100	POE32-3MAF	aire (2000 ppm)	2 semanas	135	N/D
2	α -terpineno	100	POE32-3MAF	aire (2000 ppm)	2 semanas	135	N/D
3	d-limoneno	100	ND-11	aire (2000 ppm)	2 semanas	135	N/D
4	α -terpineno	100	ND-11	aire (2000 ppm)	2 semanas	135	N/D
5	d-limoneno	100	ND-12	aire (2000 ppm)	2 semanas	135	N/D
6	α -terpineno	100	ND-12	aire (2000 ppm)	2 semanas	135	N/D
Control	Ninguno			aire (1000 ppm)	2 semanas	135	0,003
7	d-limoneno	50	POE32-3MAF	aire (1000 ppm)	2 semanas	135	N/D
8	α -terpineno	50	POE32-3MAF	aire (1000 ppm)	2 semanas	135	N/D
9	d-limoneno	50	ND-11	aire (1000 ppm)	2 semanas	135	N/D

ES 3 011 852 T3

(continuación)

Ejemplos	inhibidor	concen. (ppm)	Lubricante	Iniciador	tiempo	T (°C)	polímero (% en peso)
10	α -terpineno	50	ND-11	aire (1000 ppm)	2 semanas	135	N/D
11	d-limoneno	50	ND-12	aire (1000 ppm)	2 semanas	135	N/D
12	α -terpineno	50	ND-12	aire (1000 ppm)	2 semanas	135	N/D
Control	Ninguno				2 semanas	100	2,8
13	d-limoneno	100	POE32- 3MAF	aire (10.000)	2 semanas	100	N/D
14	α -terpineno	100	POE32- 3MAF	aire (10.000)	2 semanas	100	N/D
15	d-limoneno	100	ND-11	aire (10.000)	2 semanas	100	N/D
16	α -terpineno	100	ND-11	aire (10.000)	2 semanas	100	N/D
17	d-limoneno	100	ND-12	aire (10.000)	2 semanas	100	N/D
18	α -terpineno	100	ND-12	aire (10.000)	2 semanas	100	N/D

REIVINDICACIONES

1. Un recipiente que comprende una composición refrigerante, en donde la composición comprende (i) al menos una fluoroolefina que comprende al menos un miembro de HFO-1234yf y HFO-1234ze, (ii) de 30 ppm a 3.000 ppm en peso, en función del peso total de la composición, de al menos un inhibidor seleccionado entre el grupo que consiste en limoneno, α -terpineno y α -tocoferol, y (iii) un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en aire, oxígeno, hidropéroxido de cumeno y polipéroxidos de fluoroolefina, péroxidos, hidropéroxidos, persulfatos, percarbonatos, perboratos e hidropersulfatos, y en donde la composición contiene menos del 0,03 % en peso de oligómeros, homopolímeros u otros productos poliméricos.
2. El recipiente de la reivindicación 1, en donde el recipiente es un recipiente sellado y es para almacenar la composición en fases gaseosa y/o líquida, en donde la concentración de oxígeno y/o agua en las fases gaseosa y/o líquida varía de 3 ppm en volumen a menos de 3.000 ppm en volumen a una temperatura de aproximadamente 25 °C, preferentemente de 5 ppm en volumen a menos de 1.000 ppm en volumen, y más preferentemente de aproximadamente 5ppm en volumen a menos de 500 ppm en volumen.
3. El recipiente de las reivindicaciones 1 o 2 que es un tanque, un cilindro de llenado o un cilindro de llenado secundario.
4. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el recipiente se construye a partir de acero al carbono, acero al manganeso, acero al cromo-molibdeno, aceros de baja aleación, acero inoxidable o aleación de aluminio.
5. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el recipiente incluye una tapa o válvulas para perforar adecuadas para distribuir sustancias inflamables.
6. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición comprende además al menos un lubricante.
7. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición comprende además al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa, HFC-227ea y dióxido de carbono; y/o al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFC-134a, HFO-1243zf, HFO-1225ye, 3,3,3-trifluoro-1-propino, HCFO-1233xf, HFC-244bb y HFC-245cb; y/o al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122 y CFC-1113; y/o al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en HFO-1225yeZ, HFO-1243zf, HFC-236ea, HFC-245fa y 3,3,3-trifluoropropino.
8. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición comprende además al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado, terc-butilhidroquinona, galato, 2-fenil-2-propanol, 1-(2,4,5-trihidroxifenil)-1-butanona, fenólicos, derivados de bisfenol metano y 2,2'-metileno bis (4-metil-6-t-butilfenol).
9. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el inhibidor comprende al menos uno de limoneno y α -terpineno.
10. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la composición está sustancialmente libre de al menos uno de amoníaco y CF_3I .
11. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición consiste esencialmente en HFO-1234yf y limoneno y está sustancialmente libre de al menos uno de amoníaco y CF_3I , preferentemente no contiene amoníaco ni CF_3I .
12. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición consiste esencialmente en HFO-1234yf, 3,3,3-trifluoropropino y limoneno.