

Brevetto europeo No. 4053241

Domanda di brevetto europeo No. 22162646.8

Data di deposito: 29 ottobre 2019

Classificazione IPC: C09K5/04, C10M171/00

5 Classificazione CPC: C09K5/045 (EP,KR,US); C10M171/008 (EP,KR,US); F25B13/00 (US);  
C09K2205/102 (US); C09K2205/122 (KR,US); C09K2205/126 (EP,KR,US); (+)

Priorità: Internazionale No. 2019US29777 del 30 aprile 2019

Titolo: COMPOSIZIONI FLUOROOLEFINICHE STABILIZZATE E METODI PER LA LORO PRODUZIONE,  
STOCCAGGIO E USO

10 Richiedente: The Chemours Company FC, LLC  
1007 Market Street  
Wilmington, Delaware 19801  
U.S.A.

Inventori: PENG, Sheng  
15 SIMONI, Luke David

\*\*\*\*\*

#### Descrizione

##### 1. Campo dell'Invenzione.

20 La presente invenzione si riferisce a grandi linee a composizioni refrigeranti stabilizzate comprendenti almeno una fluoroolefina che include HFO-1234yf e/o HFO-1234ze, almeno un lubrificante, almeno un ossidante o iniziatore, almeno un inibitore e almeno un elemento aggiuntivo.

##### 2. Descrizione dell'Arte Correlata.

Le nuove normative ambientali sui refrigeranti hanno costretto l'industria della refrigerazione e del condizionamento dell'aria a cercare nuovi refrigeranti con un basso potenziale di riscaldamento globale (GWP).

Si ricercano refrigeranti sostitutivi che abbiano basso GWP, assenza di tossicità, non infiammabilità, prezzi convenienti ed eccellenti prestazioni di refrigerazione.

5 Come refrigeranti sono state proposte le fluoroolefine, da sole o in miscele. Questi prodotti sono stati ampiamente analizzati in merito alla stabilità chimica e alla compatibilità con i materiali tipicamente utilizzati negli impianti di condizionamento dell'aria o di refrigerazione (rif. "1234yf - A Low GWP Refrigerant For MAC, Honeywell/DuPont Joint Collaboration" presentazione a JAMA/JARIA, 3 ottobre 2007) e si sono dimostrati stabili nelle tipiche condizioni operative. Si è tuttavia osservato che alcune fluoroolefine possono esibire degradazione e/o produrre sottoprodotti indesiderati in condizioni anomale, quali temperature estreme o contatto con altri composti in un impianto contaminato (per esempio, eccessivo ossigeno, sostanze chimiche ossidanti o composti generatori di radicali, tra i vari contaminanti),  
10 che potrebbero presentarsi inaspettatamente in un particolare uso e/o applicazione. Tale degradazione può verificarsi quando le fluoroolefine vengono utilizzate come refrigeranti o fluidi termovettori. Questa degradazione può verificarsi per un'infinità di meccanismi diversi. Esempi di composizioni refrigeranti stabilizzate sono riportati nei brevetti JP 2009298918, US 6.969.701, US 8.133.407, US 2006/0022166, US 2006/0043330, US 2008/0157022 e in WO 2007/126760 nonché in EP 2057245, US 8101094, US 8535555, US 8097181, US 8075796 e US 2011/108757 A1.

15 In determinate condizioni anomale e in presenza di contaminanti indesiderati che potrebbero fungere da iniziatore, le fluoroolefine possono oligomerizzare od omopolimerizzare in presenza di alcuni contaminanti che possono essere presenti. Di conseguenza, in quest'arte vi è il fabbisogno di composizioni refrigeranti contenenti fluoroolefine stabilizzate con ridotto, se non eliminato, potenziale per oligomerizzare od omopolimerizzare.

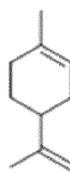
#### SOMMARIO DELL'INVENZIONE

20 La presente invenzione può risolvere i problemi associati all'avvio della polimerizzazione fornendo almeno un inibitore che è presente in una fluoroolefina liquida nonché in un lubrificante. In particolare, la presente invenzione può migliorare la capacità della composizione refrigerante contenente idrofluoroolefine di resistere a condizioni anomale, e risolve inoltre i potenziali problemi associati agli iniziatori (come definito di seguito) che fanno oligomerizzare od omopolimerizzare una fluoroolefina (come definito di seguito), aggiungendo almeno un inibitore a una composizione  
25 contenente fluoroolefine. Per "inibitore" si intende riferirsi ad almeno un composto secondo la presente invenzione che

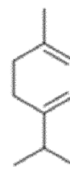
riduce, se non elimina, la conversione delle idrofluoroolefine in oligomeri o polimeri. Mentre le reazioni di oligomerizzazione od omopolimerizzazione possono essere accelerate da temperature relativamente elevate, tali reazioni possono verificarsi anche in condizioni ambientali a seconda della concentrazione e del tipo di iniziatore (per esempio, un contaminante). L'inibitore può fungere da inibitore radicalico senza influire sulle prestazioni di refrigerazione o sulla compatibilità della composizione refrigerante con olio e parti refrigeranti. Le composizioni refrigeranti stabilizzate possono essere utili negli impianti di raffreddamento e come sostituti degli attuali refrigeranti con maggiore potenziale di riscaldamento globale.

Per evitare la possibile instabilità delle fluoroolefine, si è scoperto che l'aggiunta di determinati composti inibitori, vale a dire idrocarburi comprendenti almeno uno tra monoterpene ciclico; composti organici lipofili che includono tocoferoli come  $\alpha$ -Tocoferolo; fenoli, composti organici aromatici che hanno almeno una frazione chimica  $C_6H_4(OH)$  incluso benzen-1,4-diolo, alle composizioni refrigeranti contenenti fluoroolefine ne aumenta la stabilità durante l'imballaggio, lo stoccaggio e l'uso nelle applicazioni degli impianti di refrigerazione o condizionamento dell'aria. Esempi specifici di composti inibitori comprendono almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da limonene,  $\alpha$ -terpinene,  $\alpha$ -tocoferolo, idrossitoluene butilato, 4-metossifenolo, benzene-1,4-diolo. In una forma di realizzazione dell'invenzione, la composizione refrigerante dell'invenzione comprende un liquido a una temperatura da circa  $-100^\circ C$  a circa  $220^\circ C$ , da circa  $-90^\circ C$  a circa  $200^\circ C$  e in alcuni casi da circa  $-80^\circ C$  a circa  $185^\circ C$ .

L'inibitore può interagire o reagire con  $O_2$  e poliperossidi fluoroolefinici e a sua volta inibire o precludere la reazione di tali composti con una idrofluoroolefina. Esempi di tale inibitore comprendono almeno uno tra limonene e  $\alpha$ -terpinene. Il limonene e l' $\alpha$ -terpinene hanno le seguenti strutture:



Limonene



$\alpha$ -Terpinene

20

In una forma di realizzazione dell'invenzione, l'inibitore comprende  $\alpha$ -terpinene. Senza voler essere vincolati da alcuna teoria o spiegazione, si ritiene che, a causa della presenza del legame doppio coniugato nella propria struttura, l' $\alpha$ -terpinene possa formare un anello aromatico dopo ossidazione.

5 In una forma di realizzazione dell'invenzione, il limonene o l' $\alpha$ -terpinene, facoltativamente con un antiossidante, ha un profumo unico anche a livello di pochi ppm. Questo gradevole odore può essere utilizzato per il rilevamento di perdite di refrigerante con refrigerante e miscele a base di idrofluoroolefine (che comprendono almeno uno di 1234yf, 1234ze e loro combinazioni). Ciò costituisce un particolare vantaggio per il rilevamento precoce delle perdite di refrigerante nei condizionatori d'aria domestici o nei condizionatori d'aria portatili, poiché i rilevatori di perdite elettronici paraprofessionali spesso non sono disponibili in nessuna delle due sistemazioni.

10 Di conseguenza, l'invenzione si riferisce a una composizione refrigerante comprendente almeno una fluoroolefina, almeno un lubrificante, almeno un ossidante o iniziatore e una quantità efficace di almeno un inibitore, e in cui la composizione contiene meno di 1% in peso di oligomeri, omopolimeri o altri prodotti polimerici, in cui la fluoroolefina comprende almeno un elemento tra HFO-1234yf e HFO-1234ze, e in cui l'ossidante o iniziatore è selezionato dal gruppo costituito da aria, ossigeno, cumene idroperossido e poliperossidi, perossidi, idroperossidi, persolfati, percarbonati, perborati, idropersolfati fluoroolefinici,

15 in cui la composizione comprende inoltre almeno un elemento aggiuntivo selezionato dal gruppo (i) costituito da HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa, HFC-227ea e anidride carbonica, e/o almeno un elemento selezionato dal gruppo (ii) costituito da HFO-1243zf, HFO-1225ye, 3,3,3-trifluoro-1-propino, HCFO-1233xf, HFC-244bb e HFC-245cb.

20 Una forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti e comprendente inoltre almeno un anti-ossidante. Pur potendo impiegare qualsiasi ossidante adatto, esempi di ossidanti adatti comprendono almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da idrossitoluene butilato, idrossianisolo butilato, ter-butil idrochinone, gallato, 2-fenil-2-propanolo, 1-(2,4,5-triidrossifenil)-1-butanone, derivati di bisfenolo metano, 2,2'-metilen bis-(4-metil-6-t-butilfenolo), tra gli altri prodotti fenolici e loro combinazioni.

Una forma di realizzazione particolare riguarda l'utilizzo dei suddetti anti-ossidanti con un inibitore che comprende almeno uno tra limonene e  $\alpha$ -terpinene.

5 Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti in cui la composizione comprende meno di circa lo 0,03% in peso di prodotti oligomeric, omopolimerici o altri prodotti polimerici.

Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti in cui l'inibitore comprende almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da limonene,  $\alpha$ -terpinene,  $\alpha$ -tocoferolo, idrossitoluene butilato, 4-metossifenolo, benzene-1,4-diolo.

10 Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti in cui la fluoroolefina è HFO-1234ze.

Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti e comprendente inoltre almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, HFC-227ea e anidride carbonica.

15 Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti e comprendente inoltre almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da HFC-134a, HFO-1243zf, HFO1225ye, HFO-1234ze, 3,3,3-trifluoro-1-propino, HCFO-1233xf, HFC-244bb e HFC-245cb.

Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti in cui l'almeno un elemento aggiuntivo è selezionato dal gruppo (i) e in cui la composizione comprende inoltre almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122 e CFC-1113.

20 Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti in cui l'inibitore è presente in una quantità da circa 30 a circa 3.000 ppm.

25 Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti e comprendente inoltre almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da idrossitoluene butilato, idrossianisolo butilato, ter-butil idrochinone, gallato, 2-fenil-2-propanolo, 1-(2,4,5-triidrossifenil)-1-butanone, prodotti fenolici, derivati di bisfenolo metano e 2,2'-metilen bis-(4-metil-6-t-butilfenolo).

Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti in cui l'inibitore comprende almeno uno tra limonene e  $\alpha$ -terpinene.

Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti e comprendente inoltre facoltativamente almeno un antiossidante.

5 Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti in cui la composizione è sostanzialmente priva di almeno uno tra ammoniaca e  $CF_3I$ .

Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda una composizione come descritto nella rivendicazione 3.

10 Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda un metodo che impiega qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti per riscaldare o raffreddare, in cui la composizione comprende almeno una fluoroolefina in fase vapore e almeno una fluoroolefina in fase liquida, in cui l'inibitore è presente nella fluoroolefina in fase liquida e nel lubrificante.

Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda un contenitore con un refrigerante che comprende qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti.

## 15 BREVE SOMMARIO DEI DISEGNI

La Figura 1 è una rappresentazione grafica dell'adattamento NRTL al VLE sperimentale di R-1234yf/lubrificante.

La Figura 2 è una rappresentazione grafica dell'adattamento NRTL al VLE sperimentale di R-1234yf/d-limonene.

20 La Figura 3 è una rappresentazione grafica di una vista allargata del dominio ricco di R-1234yf di R-1234yf/d-limonene che evidenzia deviazioni negative dalla legge di Raoult.

La Figura 4 è una rappresentazione grafica dell'adattamento NRTL utilizzando i dati calcolati del VLE di d-limonene/POE32-3MAF.

25 La Figura 5 è una rappresentazione grafica di un calcolo VLLE ternario di R-1234yf/1000 ppm di d-limonene/POE32-3MAF.

## DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione fornisce una composizione refrigerante stabilizzata comprendente almeno una fluoroolefina, almeno un lubrificante e una quantità efficace di almeno un inibitore, in cui l'inibitore è presente in una fluoroolefina liquida nonché nel lubrificante. Per "stabilizzata" si intende far riferimento a una composizione comprendente una quantità efficace di almeno un composto inibitore che impedisce a una fluoroolefina, se non la elimina, di interagire con un altro composto e formare dimeri, oligomeri, omopolimeri o prodotti polimerici. Esempi di tali composti che possono causare tali interazioni comprendono ossidanti come aria, ossigeno, cumene idroperossido e poliperossidi, perossidi, idroperossidi, persolfati, percarbonati, perborati, idropersolfati fluoroolefinici, tra gli altri iniziatori. I composti iniziatori possono essere presenti in quantità da circa 10 a circa 15.000 ppm in peso, da circa 1.000 a circa 10.000 ppm e in alcuni casi da circa 1.000 a circa 3.000 ppm e in alcune forme di realizzazione da 30 a 2.000 ppm. Tali composti iniziatori possono essere presenti come contaminanti in almeno una tra condotte, linee e altri sistemi utilizzati per movimentare le composizioni refrigeranti contenenti fluoroolefine; imballaggio (contenitori) e un impianto di refrigerazione, condizionamento dell'aria o pompa di calore. Senza voler essere vincolati da alcuna teoria o spiegazione, si ritiene che alcuni contaminanti possano fungere da iniziatori di radicali, inducendo in tal modo la fluoroolefina a oligomerizzare, omopolimerizzare o formare altri prodotti polimerici.

In una forma di realizzazione dell'invenzione, le composizioni refrigeranti dell'invenzione sono sostanzialmente prive di oligomeri, omopolimeri o altri prodotti polimerici derivati da una idrofluoroolefina. Per "sostanzialmente priva" si intende che la composizione contiene meno di circa l'1% in peso, meno di circa lo 0,07% in peso, meno di circa lo 0,03% in peso e in alcuni casi circa 0 ppm di tali prodotti, misurati mediante IR o NMR.

In un'altra forma di realizzazione dell'invenzione, le composizioni refrigeranti dell'invenzione sono sostanzialmente prive di alcuni composti inibitori tradizionali, compresi i composti sesquiterpenici come almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da famesol, famesene, liquidi ionici come un liquido ionico comprendente un anione selezionato dal gruppo costituito da  $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ ,  $[\text{HSO}_4]^-$ ,  $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{HCO}_3]^-$ ,  $[\text{NO}_2]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{HPO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ,  $[\text{HSO}_3]^-$  e alcuni anioni fluorurati in cui l'anione fluorurato è selezionato dal gruppo costituito da  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,

[HCClFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CFHOFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>2</sub>ICF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> e loro miscele. Per sostanzialmente prive si intende che le composizioni refrigeranti dell'invenzione contengono meno di circa 500 ppm, tipicamente meno di circa 250 ppm, in alcuni casi circa 100 ppm e in alcuni casi circa 0 ppm di tali inibitori tradizionali.

5 Le composizioni refrigeranti dell'invenzione hanno una varietà di utilità come mezzi termovettori (come fluidi termovettori e refrigeranti da utilizzare in impianti di refrigerazione, frigoriferi, impianti di condizionamento dell'aria, pompe di calore, refrigeratori e così via), tra gli altri. Le composizioni refrigeranti sono particolarmente adatte all'uso negli impianti mobili di condizionamento dell'aria e come componente per la produzione di una miscela refrigerante da utilizzare negli impianti fissi per il trasferimento di calore.

10 Un mezzo termovettore (indicato anche come fluido termovettore, composizione per il trasferimento di calore o composizione di fluido termovettore) è un fluido di lavoro utilizzato per trasportare calore da una fonte di calore a un dissipatore di calore.

15 Un refrigerante è un composto o una miscela di composti che fungono da fluido termovettore in un ciclo in cui il fluido subisce un cambiamento di fase da liquido a gas (o vapore) e viceversa. L'inibitore è presente almeno nella fase contenente fluoroolefina liquida del refrigerante nonché in un componente lubrificante del refrigerante. In una forma di realizzazione, da circa il 10% a circa l'80% in peso, da circa il 25% a circa il 75% in peso e, in alcuni casi, da circa 45% a circa 60% in peso dell'inibitore è presente nella fase liquida della fluoroolefina, con il resto prevalentemente presente nella fase del lubrificante. In una forma di realizzazione, la fase vapore è sostanzialmente priva di inibitore. Per 20 "sostanzialmente priva" si intende che la quantità di inibitore nella fase fluoroolefinica vapore è inferiore a circa 10 ppm, in alcuni casi inferiore a circa 5 e tipicamente inferiore a circa 2 ppm. In una forma di realizzazione, il refrigerante comprende una fase vapore comprendente almeno una fluoroolefina e una fase liquida comprendente almeno una fluoroolefina, almeno un lubrificante e almeno un inibitore e in cui, in alcuni casi, la fase vapore è sostanzialmente priva dell'inibitore.

Come qui utilizzati, i termini “comprende”, “comprendente”, “compreso”, “ha”, “avente” o qualsiasi altra loro variazione, sono destinati a coprire un’inclusione non esclusiva. Per esempio, una composizione, un processo, un metodo, un articolo o un apparecchio che comprende un elenco di elementi non si limita necessariamente a soli tali elementi, ma può comprendere altri elementi non espressamente elencati o inerenti a tale composizione, processo, metodo, articolo o apparecchio. Inoltre, salvo espressa indicazione contraria, “o” si riferisce a una disgiunzione inclusiva e non a una disgiunzione esclusiva. Per esempio, una condizione A o B è soddisfatta da uno qualsiasi dei seguenti: A è vero (o presente) e B è falso (o non presente), A è falso (o non presente) e B è vero (o presente) ed entrambi A e B sono veri (o presenti).

La frase transitoria “costituito da” esclude qualsiasi elemento, fase o ingrediente non specificato. Se inserita nella rivendicazione, chiuderebbe la rivendicazione all’inclusione di materiali diversi da quelli citati, ad eccezione delle impurità ivi normalmente associate. Quando la frase “è costituita da” compare in una clausola del corpo di una rivendicazione anziché immediatamente dopo il preambolo, limita solamente l’elemento enunciato in tale clausola; altri elementi non sono esclusi dalla rivendicazione nel suo complesso.

La frase transitoria “essenzialmente costituito da” viene utilizzata per definire una composizione, un metodo che comprende materiali, fasi, caratteristiche, componenti o elementi oltre a quelli letteralmente resi noti, a condizione che questi materiali, fasi, caratteristiche, componenti o elementi aggiuntivi inclusi influenzino materialmente le caratteristiche di base e innovative dell’invenzione rivendicata, in particolare la modalità di azione per ottenere il risultato desiderato di uno qualsiasi dei processi della presente invenzione. Il termine “essenzialmente costituito da” occupa una via di mezzo tra “comprendente” e “costituito da”.

Qualora i richiedenti abbiano definito un’invenzione o una sua parte con un termine aperto come “comprendente”, dovrebbe essere immediatamente chiaro che (salvo diversa indicazione) la descrizione è da interpretarsi come comprendente tale invenzione anche utilizzando i termini “essenzialmente costituito da” o “costituito da”.

Inoltre, l’uso di “un”, “una” o “uno” viene fatto per descrivere gli elementi e i componenti qui descritti. Ciò viene fatto solo per comodità e per dare un senso generale all’ambito dell’invenzione. Questa descrizione è da leggersi come

comprendente uno o almeno uno, e il singolare comprende anche il plurale, a meno che non sia ovvio intendere diversamente.

Il termine fluoroolefina, come qui utilizzato, descrive composti che comprendono atomi di carbonio, atomi di fluoro e facoltativamente atomi di idrogeno. Fluoroolefine rappresentative comprendono i composti elencati nella Tabella 1, Tabella 2 e Tabella 3.

TABELLA 1

Codice	Struttura	Nome chimico
F11E	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-esafuorobut-2-ene
F12E	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-ottafluoropent-2-ene
F13E	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoroes-2-ene
F13iE	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,5,5,5-eptafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-ene
F22E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoroes-3-ene
F14E	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoroept-2-ene
F14iE	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)es-2-ene
F14E	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)-\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-4-(trifluorometil)es-2-ene
F14tE	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,5,5,5-esafuoro-4,4-bis(trifluorometil)pent-2-ene
F23E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoroept-3-ene
F23iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)es-3-ene
F15E	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluoroott-2-ene
F15iE	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,5,5,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)ept-2-ene
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-ottafluoro-4,4-bis(trifluorometil)es-2-ene
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-tetradecafluoroott-3-ene
F24iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)ept-3-ene
F24E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)-\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-5-(trifluorometil)ept-3-ene

Codice	Struttura	Nome chimico
F24tE	$C_2F_5CH=CH(CF_3)_3$	1,1,1,2,2,6,6,6-ottafluoro-5,5-bis(trifluorometil)es-3-ene
F33E	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooott-4-ene
F3i3iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,6,6,6-ottafluoro-2,5-bis(trifluorometil)es-3-ene
F33iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-2-(trifluorometil)ept-3-ene
F16E	$CF_3CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-esadecafluoronon-2-ene
F16E	$CF_3CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-4-(trifluorometil)ept-2-ene
F16tE	$CF_3CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,6,6,6-ottafluoro-4,4-bis(trifluorometil)ept-2-ene
F25E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-esadecafluoronon-3-ene
F25iE	$C_2F_5CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)ott-3-ene
F25tE	$C_2F_5CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-5,5-bis(trifluorometil)ept-3-ene
F34E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-esadecafluoronon-4-ene
F34iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)ott-4-ene
F34E	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-6-(trifluorometil)ott-4-ene
F34TE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,2-bis(trifluorometil)ept-3-ene
F3i4E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-2(trifluorometil)ott-3-ene
F3i4iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,7,7,7-decafluoro-2,6-bis(trifluorometil)ept-3-ene
F3i4sE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,5-bis(trifluorometil)ept-3-ene
F3i4tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,2,6,6,6-eptafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)es-3-ene
F26E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ottadecafluorodec-3-ene
F26E	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-5-(trifluorometil)non-3-ene
F26tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-5,5-bis(trifluorometil)ott-3-ene
F35E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ottadecafluorodec-4-ene

Codice	Struttura	Nome chimico
F35iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,3,6,6,7,7,8,9,9-pentadecafluoro-8-(trifluorometil)non-4-ene
F35tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-dodecafluoro-6,6-bis(trifluorometil)ott-4-ene
F3i5E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-3-ene
F3i5iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)ott-3-ene
F3i5tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)ept-3-ene
F44E	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ottadecafluorodec-5-ene
F44iE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-4-ene
F44E	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-3-(trifluorometil)non-4-ene
F44tE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,2-bis(trifluorometil)ott-3-ene
F4i4iE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,3,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)ott-4-ene
F4i4sE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,3,3,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,6-bis(trifluorometil)ott-4-ene
F4i4tE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,6-tris(trifluorometil)ept-3-ene
F4s4sE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-3,6-bis(trifluorometil)ott-4-ene
F4s4tE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,5-tris(trifluorometil)ept-3-ene
F4t4tE	$(CF_3)_3CCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,6,6,6-esafluoro-2,2,5,5-tetrakis(trifluorometil)es-3-ene

TABELLA 2

Fluoroolefine cicliche	Struttura	Nome chimico
FC-C1316cc	ciclo-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF=CF-	1,2,3,3,4,4-esafluorociclobutene
HFC-C1334cc	ciclo-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH=CH-	3,3,4,4-tetrafluorociclobutene
HFC-C1436	ciclo-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH=CH-	3,3,4,4,5,5-esafluorociclopentene
FC-C1418y	ciclo-CF <sub>2</sub> CF=CFCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	1,2,3,3,4,4,5,5-ottafluorociclopentene
FC-C151-10y	ciclo-CF <sub>2</sub> CF=CFCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorocicloesene

TABELLA 3

Nome	Struttura	Nome chimico
HFO-1225ye	CF <sub>3</sub> CF=CHF	1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propene
HFO-1225zc	CF <sub>3</sub> CH=CF <sub>2</sub>	1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propene
HFO-1225yc	CHF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propene
HFO-1234ye	CHF <sub>2</sub> C=CHF	1,2,3,3-tetrafluoro-1-propene
HFO-1234yf	CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	2,3,3,3-tetrafluoro-1-propene
HFO-1234ze	CF <sub>3</sub> CH=CHF	1,3,3,3-tetrafluoro-1-propene
HFO-1234yc	CH <sub>2</sub> FCF=CF <sub>2</sub>	1,1,2,3-tetrafluoro-1-propene
HFO-1234zc	CHF <sub>2</sub> CH=CF <sub>2</sub>	1,1,3,3-tetrafluoro-1-propene
HFO-1243yf	CHF <sub>2</sub> CF=CH <sub>2</sub>	2,3,3-trifluoro-1-propene
HFO-1243zf	CF <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	3,3,3-trifluoro-1-propene
HFO-1243yc	CH <sub>3</sub> CF=CF <sub>2</sub>	1,1,2-trifluoro-1-propene
HFO-1243zc	CH <sub>2</sub> FCH=CF <sub>2</sub>	1,1,3-trifluoro-1-propene
HFO-1243ye	CH <sub>2</sub> FCF=CHF	1,2,3-trifluoro-1-propene
HFO-1243ze	CHF <sub>2</sub> CH=CHF	1,3,3-trifluoro-1-propene

Nome	Struttura	Nome chimico
FC-1318my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,4-ottafluoro-2-butene
FC-1318cy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,4-ottafluoro-1-butene
HFO-1327my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,2,4,4,4-eptafluoro-2-butene
HFO-1327ye	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,4-eptafluoro-1-butene
HFO-1327py	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4-eptafluoro-2-butene
HFO-1327et	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHF}$	1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propene
HFO-1327cz	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,4-eptafluoro-1-butene
HFO-1327cye	$\text{CH}_2=\text{CFCHFCF}_3$	1,1,2,3,4,4,4-eptafluoro-1-butene
HFO-1327cyc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4-eptafluoro-1-butene
HFO-1336yf	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,4,4,4-esafluoro-1-butene
HFO-1336ze	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,4-esafluoro-1-butene
HFO-1336eye	$\text{CHF}=\text{CFCHFCF}_3$	1,2,3,4,4,4-esafluoro-1-butene
HFO-1336eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4-esafluoro-1-butene
HFO-1336pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-esafluoro-2-butene
HFO-1336qy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4-esafluoro-2-butene
HFO-1336pz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4,4-esafluoro-2-butene
HFO-1336mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$	1,1,1,3,4,4-esafluoro-2-butene
HFO-1336qc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,2,3,3,4-esafluoro-1-butene
HFO-1336pe	$\text{CF}_2=\text{CFCHFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-esafluoro-1-butene
HFO-1336ft	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propene
HFO-1345qz	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4-pentafluoro-2-butene
HFO-1345mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$	1,1,1,3,4-pentafluoro-2-butene
HFO-1345fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,4-pentafluoro-1-butene

Nome	Struttura	Nome chimico
HFO-1345mzz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-butene
HFO-1345sy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3-pentafluoro-2-butene
HFO-1345fyc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4-pentafluoro-1-butene
HFO-1345pyz	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$	1,1,2,4,4-pentafluoro-2-butene
HFO-1345cyc	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-butene
HFO-1345pyy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4-pentafluoro-2-butene
HFO-1345eyc	$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	1,2,3,3,4-pentafluoro-1-butene
HFO-1345ctm	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propene
HFO-1345ftp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$	2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propene
HFO1345fye	$\text{CH}_2=\text{CFCHFCF}_3$	2,3,4,4,4-pentafluoro-1-butene
HFO-1345eyf	$\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,2,4,4,4-pentafluoro-1-butene
HFO-1345eze	$\text{CHF}=\text{CHCHF}_2\text{CF}_3$	1,3,4,4,4-pentafluoro-1-butene
HFO-1345ezc	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	1,3,3,4,4-pentafluoro-1-butene
HFO-1345eye	$\text{CHF}=\text{CFCHFCHF}_2$	1,2,3,4,4-pentafluoro-1-butene
HFO-1354fzc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4-tetrafluoro-1-butene
HFO-1354ctp	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propene
HFO-1354etm	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propene
HFO-1354tfp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$	2-(difluorometil)-3,3-difluoro-1-propene
HFO-1354my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$	1,1,1,2-tetrafluoro-2-butene
HFO-1354mzy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-butene
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-pentene
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-pentene
HFO-1429mzt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-esfluoro-2-(trifluorometil)-2-butene

Nome	Struttura	Nome chimico
HFO-1429myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-pentene
HFO-1429mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-pentene
HFO-1429eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-pentene
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-pentene
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-pentene
HFO-1429pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-pentene
HFO-1429myyc	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5-nonafluoro-2-pentene
HFO-1429myye	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-2-pentene
HFO-1429eyym	$\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,2,3,4,4,4-esafluoro-3-(trifluorometil)-1-butene
HFO-1429cyzm	$\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,4,4,4-esafluoro-3-(trifluorometil)-1-butene
HFO-1429mzt	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-esafluoro-2-(trifluorometil)-2-butene
HFO-1429czym	$\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-esafluoro-3-(trifluorometil)-1-butene
HFO-1438fy	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	2,3,3,4,4,5,5,5-ottafluoro-1-pentene
HFO-1438eycc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4,5,5-ottafluoro-1-pentene
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-butene
HFO-1438czzm	$\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-butene
HFO-1438ezym	$\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-butene
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-butene
HFO-1447fzy	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$	3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-butene
HFO-1447fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-epptafluoro-1-pentene
HFO-1447fycc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4,5,5-epptafluoro-1-pentene
HFO-1447czcf	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,5,5,5-epptafluoro-1-pentene
HFO-1447mytm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,4,4,4-epptafluoro-3-metil-2-butene

Nome	Struttura	Nome chimico
HFO-1447fyz	$\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-butene
HFO-1447ezz	$\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-butene
HFO-1447qzt	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-butene
HFO-1447syt	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-butene
HFO-1456szt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	3-(trifluorometil)-4,4,4-trifluoro-2-butene
HFO-1456szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,5-esfluoro-2-pentene
HFO-1456mstz	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-esfluoro-2-metil-2-butene
HFO-1456fzce	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$	3,3,4,5,5,5-esfluoro-1-pentene
HFO-1456ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-butene
FC-151-12c	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-1-esene (o perfluoro-1-esene)
FC-151-12mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-esene (o perfluoro-3-esene)
FC-151-12mmtt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-esfluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-butene
FC-151-12mmzz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-pentene
HFO-152-11mmtz	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-ottafluoro-2-(trifluorometil)-2-pentene
HFO-152-11mmyyz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,5,5,5-ottafluoro-4-(trifluorometil)-2-pentene
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-esene (o perfluorobutiletilene)
HFO-1549fztmm	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-butene
HFO-1549mmtts	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$	1,1,1,4,4,4-esfluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-butene
HFO-1549fycz	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	2,3,3,5,5,5-esfluoro-4-(trifluorometil)-1-pentene
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-pentene

Nome	Struttura	Nome chimico
HFO-1549mzzz	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,5,5,5-esafuoro-4-(trifluorometil)-2-pentene
HFO-1558szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,6,6,6-ottafluoro-2-esene
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-ottafluoro-2-esene
HFO-1558mmtzc	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-pentene
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-pentene
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-eptafluoro-2-metil-1-pentene
HFO-1567szz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	4,4,5,5,6,6,6-eptafluoro-2-esene
HFO-1567fzfc	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,6,6,6-eptafluoro-1-esene
HFO-1567sfyy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,2,2,3,4-eptafluoro-3-esene
HFO-1567fzfy	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-pentene
HFO-1567myzzm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,5,5,5-eptafluoro-4-metil-2-pentene
HFO-1567mmtyf	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-pentene
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-eptene
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-eptene
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-eptene
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-eptene
HFO-162-13mczy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-eptene
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-eptene
PEVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$	pentafluoroetil trifluorovinil etere
PMVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$	trifluorometil trifluorovinil etere

I composti elencati nelle Tabelle 2 e 3 sono disponibili in commercio o possono essere preparati con processi noti nell'arte o come descritto nel presente documento.

L'1,1,1,4,4-pentafluoro-2-butene può essere preparato a partire da 1,1,1,2,4,4-esaf fluorobutano ( $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ) per deidrofluorurazione su KOH solido nella fase vapore a temperatura ambiente. La sintesi di 1,1,1,2,4,4-esaf fluorobutano è descritta nel brevetto US 6.066.768.

5 L'1,1,1,4,4,4-esaf fluorobutene può essere preparato a partire da 1,1,1,4,4,4-esaf fluorobutano-2-iodobutano ( $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$ ) per reazione con KOH utilizzando un catalizzatore di trasferimento di fase a circa  $60^\circ\text{C}$ . La sintesi di 1,1,1,4,4,4-esaf fluorobutano-2-iodobutano può essere eseguita per reazione di perfluorometil ioduro ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) e 3,3,3-trifluoropropene ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ) a circa  $200^\circ\text{C}$  sotto pressione autogena per circa 8 ore.

10 Il 3,4,4,5,5,5-esaf fluorobutene può essere preparato per deidrofluorurazione di 1,1,1,2,2,3,3,3-eptafluoropentano ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) utilizzando KOH solido oppure su un catalizzatore di carbonio a  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ . L'1,1,1,2,2,3,3,3-eptafluoropentano può essere preparato per idrogenazione di 3,3,4,4,5,5,5-eptafluoro-1-pentene ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

L'1,1,1,2,3,4-esaf fluorobutene può essere preparato per deidrofluorurazione di 1,1,1,2,3,3,4-eptafluorobutano ( $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ) utilizzando KOH solido.

15 L'1,1,1,2,4-esaf fluorobutene può essere preparato per deidrofluorurazione di 1,1,1,2,2,4,4-eptafluorobutano ( $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) utilizzando KOH solido.

L'1,1,1,3,4-esaf fluorobutene può essere preparato per deidrofluorurazione di 1,1,1,3,3,4,4-eptafluorobutano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ) utilizzando KOH solido.

L'1,1,1,2,4-pentafluoro-2-butene può essere preparato per deidrofluorurazione di 1,1,1,2,2,3-esaf fluorobutano ( $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) utilizzando KOH solido.

20 L'1,1,1,3,4-pentafluoro-2-butene può essere preparato per deidrofluorurazione di 1,1,1,3,3,4-esaf fluorobutano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ ) utilizzando KOH solido.

L'1,1,1,3-tetrafluoro-2-butene può essere preparato facendo reagire 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ ) con KOH acquoso a  $120^\circ\text{C}$ .

25 L'1,1,1,4,4,5,5,5-ottafluoro-2-pentene può essere preparato a partire da ( $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) per reazione con KOH utilizzando un catalizzatore di trasferimento di fase a circa  $60^\circ\text{C}$ . La sintesi di 4-iodo-1,1,1,2,2,5,5,5-

ottafluoropentano può essere eseguita per reazione di perfluoroetil ioduro ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ ) e 3,3,3-trifluoropropene a circa  $200^\circ\text{C}$  sotto pressione autogena per circa 8 ore.

5 L'1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-esene può essere preparato a partire da 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-iodoesano ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) per reazione con KOH utilizzando un catalizzatore di trasferimento di fase a circa  $60^\circ\text{C}$ . La sintesi di 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-iodoesano può essere eseguita per reazione di perfluoroetil ioduro ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ ) e 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-butene ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) a circa  $200^\circ\text{C}$  sotto pressione autogena per circa 8 ore.

10 L'1,1,1,4,5,5,5-epptafluoro-4-(trifluorometil)-2-pentene può essere preparato per deidrofluorurazione di 1,1,1,2,5,5,5-epptafluoro-4-iodo-2-(trifluorometil)-pentano ( $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ) con KOH in isopropanolo. Il  $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  viene prodotto dalla reazione di  $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$  con  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  ad alta temperatura, per esempio circa  $200^\circ\text{C}$ .

L'1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-esene può essere preparato per reazione di 1,1,1,4,4,4-esafluoro-2-butene ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ) con tetrafluoroetilene ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) e antimonio pentafluoruro ( $\text{SbF}_5$ ).

Il 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-butene può essere preparato per deidrofluorurazione di 1,1,2,2,3,3-esafluorobutano su ossido di alluminio fluorurato a temperatura elevata.

15 Il 2,3,3,4,4,5,5,5-ottafluoro-1-pentene può essere preparato per deidrofluorurazione di 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentano su KOH solido.

L'1,2,3,3,4,4,5,5-ottafluoro-1-pentene può essere preparato per deidrofluorurazione di 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentano su ossido di alluminio fluorurato a temperatura elevata.

20 Il 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propene può essere preparato convertendo in HFO-1234yf almeno uno tra HCFC-244bb o HFC-245eb.

L'1,3,3,3-tetrafluoro-1-propene può essere preparato a partire da HFC-245fa convertendolo in HFO-1234ze.

25 Molti dei composti della Formula I, Formula II, Tabella 1, Tabella 2 e Tabella 3 esistono sotto forma di diversi isomeri o stereoisomeri configurazionali. Quando lo specifico isomero non è nominato, la presente invenzione è destinata a comprendere tutti i singoli isomeri configurazionali, singoli stereoisomeri o qualsiasi loro combinazione. Per esempio, con F11E si intende rappresentare l'isomero E, l'isomero Z o qualsiasi combinazione o miscela di entrambi gli isomeri

in qualsiasi rapporto. Come altro esempio, con HFO-1225ye si intende rappresentare l'isomero E, l'isomero Z o qualsiasi combinazione o miscela di entrambi gli isomeri in qualsiasi rapporto.

5 Il componente fluoroolefinico della composizione dell'invenzione comprende HFO-1234yf e/o HFO-1234ze. In una particolare forma di realizzazione, la fluoroolefina comprende HFO-1234yf e/o HFO-1234ze con purezza superiore a 99% in peso, superiore a 99,5% in peso e in alcuni casi superiore a 99,5-99,98%. In un'altra particolare forma di realizzazione, la fluoroolefina comprende almeno 99,5% in peso di 1234yf o 1234ze e meno di 0,5% e più di 0,0001% in peso dell'altra fluoroolefina, meno di 0,3% e in alcuni casi meno di 0,2%.

10 In un'altra forma di realizzazione particolare, il componente fluoroolefinico comprende più di circa il 99,5% in peso HFO-1234yf e uno o più elementi selezionati dal gruppo costituito da HFO-1225ye, HFO-1243zf, HFO-1234ze, HFC-236ea, HFC-244bb, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-245cb, 3,3,3-trifluoropropino e loro miscele. La quantità di HFO-1225ye (isomeri E/Z) può variare da più di 0 a circa 200 ppm in peso, da circa 1 a circa 150 ppm e in alcuni casi da circa 5 a circa 50 ppm. La quantità di HFO1243zf può variare da circa 0,1 a circa 250 ppm, da circa 10 a circa 200ppm e in alcuni casi da circa 15 a circa 150 ppm. La quantità di HFO-1234ze (isomero E) può variare da circa 1 a circa 1.500 ppm, da circa 5 a circa 1.000 ppm e in alcuni casi da circa 50 a 500 ppm. La quantità di HFC-236ea può variare da circa 1 a circa 50 ppm, da circa 5 a circa 25 e in alcuni casi da circa 10 a circa 20 ppm. La quantità di HFC-245fa, HFC-245eb e/o HFC-245cb può variare da circa 0 a circa 20, da circa 1 a circa 15 e in alcuni casi da circa 5 a circa 10 ppm. La quantità di 3,3,3-trifluoropropino può variare da circa 0 a circa 500 ppm, da circa 1 a circa 300 ppm e in alcuni casi da circa 5 a circa 100 ppm.

20 In un'altra forma di realizzazione, il componente fluoroolefinico comprende HFO-1234yf e almeno un composto aggiuntivo selezionato dal gruppo costituito da 1114, 1123, 1131a, 1131trans, 1140, 1214ya, 1216, 1224yd, 1225ye(E), 1233zd(E), 1234ze(E), 1252, 143a, 225, 245eb, 254eb, 263fb, CF3CF2I, 236fa, 142b, 244cc, 1223, 1132a, 2316, isomero 1327, 1336mzzE, isomero 1336, 1234zeZ e isomero 1224. In una forma di realizzazione particolare, il componente fluoroolefinico comprende HFO-1234yf e più dello zero e meno di circa l'1% in peso, meno di circa lo 0,5% in peso e in alcuni casi meno dello 0,25% in peso di composti aggiuntivi.

Nelle suddette composizioni refrigeranti comprendenti almeno una fluoroolefina si può utilizzare qualsiasi opportuna quantità efficace di inibitore. Come qui descritto, l'espressione "quantità efficace" si riferisce a una quantità di inibitore della presente invenzione che, se aggiunta a una composizione comprendente almeno una fluoroolefina, si traduce in una composizione in cui la fluoroolefina non interagirà con un iniziatore né si degraderà per produrre una riduzione delle prestazioni altrettanto grande, per esempio quando in uso in un apparecchio di raffreddamento, quanto la composizione senza inibitore ed essere presente in una fluoroolefina a fase liquida nonché in un lubrificante. Per l'apparecchio di raffreddamento, tali quantità efficaci di inibitore possono essere calcolate tramite analisi nelle condizioni del test standard ASHRAE 97-2007 (RA 2017). In una determinata forma di realizzazione della presente invenzione, si può dire che una quantità efficace è quella quantità di inibitore che, se inclusa come componente di una composizione refrigerante comprendente almeno una fluoroolefina e un lubrificante, consente a un apparecchio di raffreddamento, che utilizza detta composizione comprendente almeno una fluoroolefina, di funzionare allo stesso livello di prestazioni di refrigerazione e capacità raffreddante come se si stesse utilizzando come fluido di lavoro una composizione comprendente 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) o altri refrigeranti standard (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), a seconda di quale refrigerante possa essere stato utilizzato in un impianto simile nel passato.

La presente invenzione utilizza quantità efficaci di almeno uno dei suddetti inibitori. Sebbene sia possibile utilizzare qualsiasi opportuna quantità efficace, le quantità efficaci comprendono da circa lo 0,001% in peso a circa il 10% in peso, da circa lo 0,01% in peso a circa il 5% in peso, da circa lo 0,3% in peso a circa il 4% in peso, da circa lo 0,3% in peso a circa l'1% in peso, in base al peso totale delle composizioni refrigeranti comprendenti almeno una fluoroolefina descritta nel presente documento. In una forma di realizzazione, una quantità efficace comprende da circa 10 a circa 2.000 ppm in peso, da circa 10 a circa 1.000 ppm e in alcuni casi da circa 10 a circa 500 ppm di almeno un iniziatore.

In una forma di realizzazione dell'invenzione, l'inibitore si ripartisce tra le due fasi liquide, vale a dire la fluoroolefina in fase liquida e il lubrificante. La quantità di inibitore presente nella fase liquida della fluoroolefina può

variare da circa il 10% a circa l'80% in peso, da circa il 25% a circa il 75% in peso e, in alcuni casi, da circa il 45% a circa il 60% in peso dell'inibitore, con il resto dell'inibitore prevalentemente presente nella fase del lubrificante.

Una forma di realizzazione dell'invenzione si riferisce a una qualsiasi delle suddette composizioni refrigeranti della presente invenzione e comprende inoltre almeno un antiossidante. Mentre è possibile utilizzare qualsiasi opportuno  
5 ossidante, esempi di opportuni ossidanti comprendono almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da idrossitoluene butilato, idrossianisolo butilato, ter-butil idrochinone, gallato, 2-fenil-2-propanolo, 1-(2,4,5-triidrossifenil)-1-butanone, fenolici, derivati del bisfenolo metano, 2,2'-metilenebis (4-metil-6-t-butilfenolo) e loro combinazioni. La quantità di antiossidante può variare da circa 0,01 a circa 5.000 ppm in peso, da circa 0,03 a circa 2000 ppm e in alcuni casi da circa 0,05 a circa 1000 ppm. Un esempio di particolare forma di realizzazione si riferisce all'uso del suddetto  
10 antiossidante con almeno un inibitore comprendente  $\alpha$ -terpinene e limonene. Un esempio di particolare forma di realizzazione si riferisce all'uso del suddetto antiossidante con un inibitore comprendente almeno uno tra  $\alpha$ -terpinene e limonene.

In una forma di realizzazione, le suddette composizioni refrigeranti della presente invenzione possono inoltre comprendere almeno un composto aggiuntivo selezionato dal gruppo costituito da fluoroolefine (descritte in precedenza  
15 nel presente documento), idrofluorocarburi, idrocarburi, etere dimetilico,  $CF_3I$ , ammoniaca, anidride carbonica ( $CO_2$ ) e loro miscele, ovvero miscele di uno qualsiasi dei composti aggiuntivi elencati in questo paragrafo. La quantità del composto aggiuntivo può variare da circa l'1% a circa il 90% in peso, da circa il 5% a circa il 75% e in alcuni casi da circa il 10% a circa il 50%.

In una forma di realizzazione, i composti aggiuntivi comprendono idrofluorocarburi. I composti  
20 idrofluorocarburi (HFC) della presente invenzione comprendono composti saturi contenenti carbonio, idrogeno e fluoro. Di particolare utilità sono gli idrofluorocarburi aventi 1-7 atomi di carbonio e aventi un normale punto di ebollizione da circa  $-90^\circ C$  a circa  $80^\circ C$ . Gli idrofluorocarburi sono prodotti commerciali disponibili da una varietà di fonti o possono essere preparati con metodi noti nell'arte. Composti idrofluorocarburi rappresentativi comprendono, ma non solo, fluorometano ( $CH_3F$ , HFC-41), difluorometano ( $CH_2F_2$ , HFC-32), trifluorometano ( $CHF_3$ , HFC-23), pentafluoroetano  
25 ( $CF_3CHF_2$ , HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoroetano ( $CHF_2CHF_2$ , HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ( $CF_3CH_2F$ , HFC-134a),

1,1,1-trifluoroetano ( $\text{CF}_3\text{CH}_3$ , HFC-143a), 1,1-difluoroetano ( $\text{CHF}_2\text{CH}_3$ , HFC-152a), fluoroetano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ , HFC-161), 1,1,1,2,2,3,3-eptafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ , HFC-227ca), 1,1,1,2,3,3,3-eptafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ , HFC-227ea), 1,1,2,2,3,3-esafluoropropano ( $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ , HFC-236ca), 1,1,1,2,2,3-esafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , HFC-236cb), 1,1,1,2,3,3-esafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ , HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-esafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ , 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 ( $\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$ , 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-ottafluorobutano ( $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ , HFC-338pcc), 1,1,1,2,2,4,4,4-ottafluorobutano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ , 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 ( $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2\text{CF}_3$ , HFC-43-10mee) e 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoroeptano ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ , HFC-63-14mee).

In un'altra forma di realizzazione, i composti aggiuntivi comprendono idrocarburi. Gli idrocarburi della presente invenzione comprendono composti contenenti solo carbonio e idrogeno. Di particolare utilità sono i composti che hanno 3-7 atomi di carbonio. Gli idrocarburi sono disponibili in commercio attraverso numerosi fornitori di sostanze chimiche. Idrocarburi rappresentativi comprendono, ma non solo, propano, n-butano, isobutano, ciclobutano, n-pentano, 2-metilbutano, 2,2-dimetilpropano, ciclopentano, n-esano, 2-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 3-metilpentano, cicloesano, n-eptano e cicloeptano.

In un'altra forma di realizzazione, i composti aggiuntivi comprendono idrocarburi contenenti eteroatomi, come dimetiletere (DME,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ). Il DME è disponibile in commercio.

In un'altra forma di realizzazione, i composti aggiuntivi comprendono iodotrifluorometano (CF<sub>3</sub>I), che è disponibile in commercio da varie fonti o può essere preparato con metodi noti nell'arte.

5 In un'altra forma di realizzazione, i composti aggiuntivi comprendono anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), che è disponibile in commercio da varie fonti o può essere preparata con metodi noti nell'arte. In generale, si può utilizzare qualsiasi opportuno composto aggiuntivo, fintanto che la quantità di composto aggiuntivo non precluda la ripartizione precedentemente descritta dell'inibitore tra la fluoroolefina in fase liquida e il lubrificante.

10 In un'altra forma di realizzazione, le suddette composizioni refrigeranti della presente invenzione sono sostanzialmente prive di composti aggiuntivi e, in particolare, sostanzialmente prive di almeno uno tra etere dimetilico, CF<sub>3</sub>I, ammoniaca e anidride carbonica. In un aspetto preferito di questa forma di realizzazione, le suddette composizioni refrigeranti sono sostanzialmente prive di CF<sub>3</sub>I. Per "sostanzialmente prive di composti aggiuntivi" si intende che le composizioni refrigeranti nonché l'inibitore comprendono meno di circa il 10%, di solito meno di circa il 5% e in alcuni casi 0% dei composti aggiuntivi.

15 Di particolare rilievo sono le composizioni refrigeranti comprendenti HFO-1234yf e/o HFO-1234ze e composti aggiuntivi comprendenti: HFO-1225ye e HFC-32; HFO-1225ye e HFC-134a; HFO-1225ye, HFC-134a e HFC-32; HFO-1225ye e HFO-1234yf; HFO-1225ye, HFC-32; HFO-1225ye, HFO-1225ye e HFC-125. Ulteriori composizioni refrigeranti comprendono una miscela di almeno uno tra HFO-1234yf e HFO-1234ze nonché i) 134a, 32 e 125; ii) 134a; iii) 227ea; iv) 236fa; e v) 134.

20 In altre forme di realizzazione dell'invenzione, il componente fluoroolefinico delle composizioni refrigeranti comprende almeno circa il 99% in massa di HFO-1234yf e più di 0% ma meno di 1% in massa di almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da HFC-134a, HFO-1243zf, HFO-1225ye, HFO-1234ze, 3,3,3-trifluoro-1-propino, HCFO-1233xf, HFC-245cb e loro combinazioni.

In altre forme di realizzazione dell'invenzione, il componente fluoroolefinico delle composizioni refrigeranti comprende almeno circa il 99% in massa di HFO-1234ze e più di 0% ma meno di 1% in massa di almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da HFO-1234yf, HFC-245fa, HFC-236fa, HFO-1234ye e loro combinazioni.

In altre forme di realizzazione dell'invenzione, il componente fluoroolefinico delle composizioni refrigeranti è miscelato con almeno un idrofluorocarburo. Esempi di opportuni idrofluorocarburi comprendono almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa e HFC-227ea. La quantità di idrofluorocarburo può variare da circa 25 a circa 75, da circa 30 a circa 60 e in alcuni casi da circa 30 a circa 50. In una particolare forma di realizzazione, le precedenti quantità di idrofluorocarburo sono miscelate con almeno uno tra HFO-1234yf e HFO-1234ze.

Se lo si desidera, la composizione miscelata può comprendere inoltre almeno un elemento aggiuntivo selezionato dal gruppo costituito da HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122 e CFC-1113. La quantità dell'elemento aggiuntivo può comprendere più di circa lo 0-5% in peso, di circa lo 0-2% in peso e in alcuni casi di circa 0-0,5% in peso. In una particolare forma di realizzazione, le precedenti quantità di elementi aggiuntivi sono miscelate con almeno uno tra HFO-1234yf e HFO-1234ze. In un'altra particolare forma di realizzazione, le precedenti quantità di elementi aggiuntivi sono miscelate con almeno uno tra HFO-1234yf e HFO-1234ze e almeno un idrofluorocarburo selezionato dal gruppo costituito da HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa e HFC-227ea e, in alcuni casi, combinate con anidride carbonica.

Il componente lubrificante delle composizioni refrigeranti può comprendere quelli adatti all'uso con apparecchi di refrigerazione o condizionamento dell'aria. Tra questi lubrificanti ci sono quelli tradizionalmente utilizzati negli apparecchi di refrigerazione a compressione che utilizzano refrigeranti clorofluorocarburi. Tali lubrificanti e le loro proprietà sono discussi nel manuale ASHRAE del 1990, Refrigeration Systems and Applications, capitolo 8, intitolato "Lubricants in Refrigeration Systems", pagine da 8.1 a 8.21. I lubrificanti della presente invenzione possono comprendere quelli comunemente noti come "oli minerali" nel settore della lubrificazione per la refrigerazione a compressione. Gli oli minerali comprendono paraffine (ossia, idrocarburi saturi a catena carboniosa lineare e ramificata), nafteni (ossia, idrocarburi saturi ciclici o con struttura ad anello, che possono essere paraffine) e aromatici (ossia, idrocarburi ciclici insaturi contenenti uno o più anelli caratterizzati da legami doppi alternati). I lubrificanti della presente invenzione possono inoltre comprendere quelli comunemente noti come "oli sintetici" nel settore della lubrificazione per la refrigerazione a compressione. Gli oli sintetici comprendono alchilarili (ossia, alchil alchilbenzeni lineari e ramificati),

paraffine sintetiche e nafteni, siliceni e poli-alfa-olefine. Lubrificanti tradizionali rappresentativi della presente invenzione sono BVM 100 N (olio minerale paraffinico commercializzato da BVA Oils), l'olio minerale naftenico disponibile in commercio con il marchio Suniso® 3GS e Suniso® 5GS di Crompton Co., l'olio minerale naftenico disponibile in commercio da Pennzoil con il marchio Sontex® 372LT, l'olio minerale naftenico disponibile in commercio da Calumet Lubricants con il marchio Calumet® RO-30, gli alchilbenzeni lineari disponibili in commercio da Shrieve Chemicals con i marchi Zerol® 75, Zerol® 150 e Zerol® 500 e l'alchilbenzene ramificato commercializzato da Nippon Oil con il nome HAB 22.

In un'altra forma di realizzazione, il componente lubrificante delle composizioni refrigeranti della presente invenzione può comprendere quelli che sono stati progettati per l'utilizzo con refrigeranti idrofluorocarburi e sono miscibili con refrigeranti e inibitori della presente invenzione in condizioni operative di apparecchi di refrigerazione con compressione e di condizionamento dell'aria. Tali lubrificanti e le loro proprietà sono discussi in "Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", R. L. Shubkin, editor, Marcel Dekker, 1993. Tali lubrificanti includono, ma non sono limitati a, esteri polioliici (POE) come Castrol 100 (Castrol®, Regno Unito), polialchilen glicol (PAG) come RL-488A di Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan) e polivinil eteri (PVE).

I lubrificanti della presente invenzione sono selezionati considerando predeterminati requisiti dei compressori e l'ambiente a cui sarà esposto il lubrificante. La quantità di lubrificante può variare da circa 1 a circa 50, da circa 1 a circa 20 e in alcuni casi da circa 1 a circa. In una particolare forma di realizzazione, le suddette composizioni refrigeranti sono combinate con un lubrificante PAG per un utilizzo in un sistema di aria condizionata automobilistico avente un motore a combustione interna. In un'altra particolare forma di realizzazione, le suddette composizioni refrigeranti sono combinate con un lubrificante POE per l'uso in un impianto A/C di autoveicoli a trazione elettrica o ibrida.

L'inibitore ha sufficiente miscibilità nel lubrificante tale per cui parte dell'inibitore è presente all'interno del lubrificante. La quantità di inibitore presente nel lubrificante può variare quando la composizione refrigerante viene utilizzata come fluido di lavoro o mezzo termovettore.

In una forma di realizzazione dell'invenzione, oltre all'inibitore, la composizione refrigerante può comprendere almeno un additivo che può migliorare la durata del refrigerante, e la durata dell'impianto di condizionamento dell'aria e

del compressore sono desiderabili. In un aspetto dell'invenzione, le suddette composizioni refrigeranti comprendono almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da scavenger acidi, potenziatori delle prestazioni e soppressori di fiamma.

5 Sono auspicabili additivi in grado di migliorare il refrigerante e la durata dell'A/C e del compressore. In un aspetto dell'invenzione, la composizione refrigerante dell'invenzione viene utilizzata per introdurre lubrificante nell'impianto A/C nonché altri additivi, come a) scavenger acidi, b) potenziatori delle prestazioni e c) soppressori di fiamma.

10 Uno scavenger acido può comprendere un silossano, un composto aromatico attivato o una combinazione di entrambi. Serrano et al (paragrafo 38 del brevetto US 2011/0272624 A1), rende noto che il silossano può essere una qualsiasi molecola avente funzionalità silossi. Il silossano può comprendere un alchil silossano, un aril silossano o un silossano contenente miscele di sostituenti arilici e alchilici. Per esempio, il silossano può essere un alchil silossano, tra cui un dialchilsilossano o un polidialchilsilossano. I silossani preferiti comprendono un atomo di ossigeno legato a due atomi di silicio, ossia un gruppo avente la struttura: SiOSi. Per esempio, il silossano può essere un silossano di Formula IV:  $R^1[Si(R^2R^3)_4O]_nSi(R^2R^3)R^4$ , dove n è uguale a 1 o maggiore. I silossani della Formula IV hanno n che è preferibilmente uguale a 2 o maggiore, più preferibilmente 3 o maggiore (per esempio, circa 4 o maggiore). I silossani della formula IV hanno n che è preferibilmente uguale a circa 30 o minore, più preferibilmente circa 12 o minore e assai preferibilmente circa 7 o minore. Preferibilmente il gruppo  $R^4$  è un gruppo arilico o un gruppo alchilico. Preferibilmente i gruppi  $R^2$  sono gruppi arilici o gruppi alchilici o loro miscele. Preferibilmente i gruppi  $R^3$  sono gruppi arilici o gruppi alchilici o loro miscele. Preferibilmente il gruppo  $R^4$  è un gruppo arilico o un gruppo alchilico. Preferibilmente  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  o qualsiasi loro combinazione non sono idrogeno. I gruppi  $R^2$  in una molecola possono essere uguali o diversi. Preferibilmente i gruppi  $R^2$  in una molecola sono uguali. I gruppi  $R^2$  in una molecola possono essere uguali o diversi dai gruppi  $R^3$ . Preferibilmente, i gruppi  $R^2$  e i gruppi  $R^3$  in una molecola sono uguali. I silossani preferiti comprendono i silossani della Formula IV, in cui  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  o qualsiasi loro combinazione è un gruppo metilico, etilico, propilico o butilico, o qualsiasi loro combinazione. Silossani di esempio che si possono utilizzare comprendono

15

20

esametildisilossano, polidimetilsilossano, polimetilfenilsilossano, dodecametilpentasilossano, decametilciclopentasilossano, decametiltetrasilossano, ottametiltrisilossano o qualsiasi loro combinazione.

5 In un aspetto dell'invenzione, il silossano è un alchilsilossano contenente da circa 1 a circa 12 atomi di carbonio, come esametildisilossano. Il silossano può anche essere un polimero come polidialchilsilossano, dove il gruppo alchilico è un metile, etile, propile, butile o qualsiasi loro combinazione. Opportuni polidialchilsilossani hanno peso molecolare da circa 100 a circa 10.000. I silossani altamente preferiti comprendono esametildisilossano, polidimetilsilossano e loro combinazioni. Il silossano può essere essenzialmente costituito da polidimetilsilossano, esametildisilossano o una loro combinazione.

10 Il composto aromatico attivato può essere una qualsiasi molecola aromatica attivata verso una reazione di addizione di Friedel-Crafts, o sue miscele. Si definisce molecola aromatica attivata verso una reazione di addizione di Friedel-Crafts una qualsiasi molecola aromatica capace di una reazione di addizione con acidi minerali, soprattutto molecole aromatiche capaci di reazioni di addizione con acidi minerali sia nell'ambiente di applicazione (impianto AC) sia durante il test di stabilità termica ASHRAE 97:2007 "Sealed Glass Tube Method to Test the Chemical Stability of Materials for Use within Refrigerant Systems". Tali molecole o composti vengono tipicamente attivati per sostituzione di un atomo di idrogeno dell'anello aromatico con uno dei seguenti gruppi: NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>z</sub>, ADH, AD, NHCOCH<sub>3</sub>, NHCOR, 4OCH<sub>3</sub>, OR, CH<sub>3</sub>, 4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R o C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, dove R è un idrocarburo (preferibilmente un idrocarburo contenente da circa 1 a circa 100 atomi di carbonio). La molecola aromatica attivata può essere un alcool o un etere, dove l'atomo di ossigeno (ossia, l'atomo di ossigeno del gruppo alcool o etere) è legato direttamente a un gruppo aromatico. La molecola aromatica attivata può essere un'ammina, dove l'atomo di azoto (ossia, l'atomo di azoto del gruppo amminico) è legato  
20 direttamente a un gruppo aromatico. A titolo di esempio, la molecola aromatica attivata può avere la formula ArXR<sub>n</sub>, dove X è O (ossia, ossigeno) o N (ossia, azoto); n=1 quando X=O; n=2 quando X=N; Ar è un gruppo aromatico (ossia, il gruppo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); R può essere H o un gruppo contenente carbonio; e quando n=2, i gruppi R possono essere uguali o diversi. Per esempio, R può essere H (ossia, idrogeno), Ar, un gruppo alchilico o qualsiasi loro combinazione. Molecole aromatiche attivate di esempio che si possono utilizzare in una composizione refrigerante secondo gli insegnamenti qui  
25 contenuti comprendono difenil ossido, (ossia, difenil etere), metil fenil etere (per esempio, anisolo), etil fenil etere, butil

fenil etere o qualsiasi loro combinazione. Una molecola aromatica altamente preferita attivata verso una reazione di addizione di Friedel-Crafts è difenil ossido.

5 Lo scavenger acido (per esempio, il composto aromatico attivato, il silossano o entrambi) può essere presente in qualsiasi concentrazione che si traduce in un numero di acido totale relativamente basso, una concentrazione totale di alogenuri relativamente bassa, una concentrazione totale di acidi organici relativamente bassa o qualsiasi loro  
10 combinazione. Preferibilmente lo scavenger acido è presente a concentrazione superiore a circa lo 0,0050% in peso, più preferibilmente superiore a circa lo 0,05% in peso e ancor più preferibilmente superiore a circa lo 0,1% in peso (per esempio superiore a circa lo 0,5% in peso) in base al peso totale della composizione refrigerante. Lo scavenger acido è preferibilmente presente a concentrazione inferiore a circa il 3% in peso, più preferibilmente inferiore a circa il 2,5% in peso e assai preferibilmente superiore a circa il 2% in peso (per esempio, inferiore a circa l'1,8% in peso) in base al peso  
15 totale della composizione refrigerante.

Ulteriori esempi di scavenger acidi che possono essere inclusi nella composizione refrigerante e che preferibilmente sono esclusi dalla composizione refrigerante comprendono quelli descritti da Kaneko (domanda di brevetto statunitense n° di serie 11/575.256, pubblicata come pubblicazione di brevetto statunitense n° 2007/0290164,  
20 paragrafo 42), ad esempio uno o più tra: fenil glicidil eteri, alchil glicidil eteri, alchilenglicol glicidil eteri, cicloesenossidi, otolenossidi o composti epossidici come olio di soia epossidato, e quelli descritti da Singh et al. (domanda di brevetto statunitense n° di serie 11/250.219, pubblicata come 20060116310, paragrafi 34-42).

Gli additivi preferiti comprendono quelli descritti nei brevetti statunitensi n° 5.152.926 e 4.755.316. In particolare, gli additivi per pressioni estreme preferiti comprendono miscele di (A) tolitriazolo o suoi derivati sostituiti,  
25 (B) un'ammina (per esempio, Jeffamine M-600) e (C) un terzo componente che è (i) un estere fosfato etossilato (per esempio, del tipo Antara LP-700) o (ii) un alcool fosfato (per esempio, del tipo ZELEC 3337) o (iii) uno zinco dialchiditiofosfato (per esempio, del tipo Lubrizol 5139, 5604, 5178 o 5186) o iv) un mercaptobenzotiazolo, o (v) un derivato del 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo (per esempio, Curvan 826) o una loro miscela. Ulteriori esempi di additivi che si possono utilizzare sono riportati nel brevetto statunitense n° 5.976.399 (Schnur, 5:12-6:51).

Il numero di acidità viene misurato secondo ASTM D664-01 in unità di mg KOH/g. La concentrazione totale di alogenuri, la concentrazione di ioni fluoro e la concentrazione totale di acidi organici vengono misurate mediante cromatografia ionica. La stabilità chimica del sistema refrigerante viene misurata secondo ASHRAE 97:2007 (RA 2017) “Sealed Glass Tube Method to Test the Chemical Stability of Materials for Use within Refrigerant Systems”. La viscosità del lubrificante è analizzata a 40°C secondo ASTM D-7042.

Mouli et al. (brevetti WO 2008/027595 e WO 2009/042847) insegna l’uso di alchil silani come stabilizzante nelle composizioni refrigeranti contenenti fluoroolefine. Anche fosfati, fosfiti, epossidi e additivi fenolici sono stati utilizzati in alcune composizioni refrigeranti. Questi sono descritti per esempio da Kaneko (domanda di brevetto statunitense n° di serie 11/575.256, pubblicato come pubblicazione di brevetto statunitense n° 2007/0290164) e Singh et al. (domanda di brevetto statunitense n° di serie 11/250.219, pubblicato come pubblicazione di brevetto statunitense n° 2006/0116310).

I soppressori di fiamma preferiti comprendono quelli descritti nella domanda di brevetto “Refrigerant compositions containing fluorine substituted olefins CA 2557873 A1” insieme a prodotti fluorurati come HFC-125 e/o i lubrificanti Krytox® descritti nella domanda di brevetto “Refrigerant compositions containing fluoroolefins and uses thereof WO 2009018117A1.”

Le composizioni refrigeranti della presente invenzione possono essere preparate con qualsiasi metodo conveniente per combinare la quantità desiderata dei singoli componenti. Un metodo preferito è quello di pesare le quantità di componenti desiderate e successivamente combinare i componenti in un opportuno recipiente. Si può utilizzare l’agitazione, se lo si desidera.

La presente invenzione si riferisce inoltre a un processo per la produzione di raffreddamento comprendente far condensare una composizione refrigerante della presente invenzione e successivamente far evaporare detta composizione in prossimità di un corpo da raffreddare.

Un corpo da raffreddare può essere qualsiasi spazio, luogo od oggetto che richieda refrigerazione o condizionamento dell’aria. Nelle applicazioni fisse, il corpo può essere l’interno di una struttura, per esempio residenziale o commerciale, o un luogo di stoccaggio per prodotti deperibili, come alimenti o prodotti farmaci. Per le applicazioni di

refrigerazione mobili, il corpo può essere incorporato in un'unità di trasporto stradale, ferroviario, marittimo o aereo. Alcuni sistemi di refrigerazione funzionano in modo indipendente per quanto riguarda ogni veicolo di trasporto in movimento; questi sono noti come sistemi "intermodali". Tali sistemi intermodali comprendono "container" (trasporto combinato marittimo/terrestre) e "casce mobili" (trasporto combinato stradale e ferroviario).

5           La presente invenzione si riferisce inoltre a un processo per la produzione di calore comprendente far condensare una composizione refrigerante della presente invenzione in prossimità di un corpo da riscaldare, e successivamente far evaporare detta composizione.

10           Un corpo da riscaldare può essere qualsiasi spazio, luogo od oggetto che richieda calore. Questi possono essere l'interno di strutture residenziali o commerciali, in modo simile al corpo da raffreddare. Inoltre, le unità mobili come quelle descritte per il raffreddamento possono essere simili a quelle che richiedono il riscaldamento. Alcune unità di trasporto richiedono il riscaldamento per evitare che il materiale trasportato si solidifichi all'interno del container di trasporto.

          È inoltre qui descritto un apparecchio di condizionamento dell'aria o di refrigerazione comprendente le suddette composizioni refrigeranti di cui sopra.

15           Un'altra forma di realizzazione dell'invenzione riguarda lo stoccaggio delle suddette composizioni refrigeranti secondo l'invenzione nelle fasi gassosa e/o liquida all'interno di un contenitore sigillato in cui la concentrazione di ossigeno e/o acqua nelle fasi gassosa e/o liquida varia da circa 3 ppm in volume a meno di circa 3.000 ppm in volume a temperatura di circa 25°C, da circa 5 ppm in volume a meno di circa 1.000 ppm in volume, e in alcuni casi da circa 5 ppm in volume a meno di circa 500 ppm in volume.

20           Il contenitore per lo stoccaggio delle suddette composizioni refrigeranti può essere fatto di qualsiasi opportuno materiale e design in grado di sigillare le composizioni refrigeranti in esso contenute, mantenendo nel contempo le fasi gassosa e liquida. Esempi di opportuni contenitori comprendono contenitori resistenti alla pressione come un serbatoio, un cilindro di riempimento e un cilindro di riempimento secondario. Il contenitore può essere fatto di qualsiasi opportuno materiale come acciaio al carbonio, acciaio al manganese, acciaio al cromo-molibdeno, tra gli altri acciai a bassa lega,

acciaio inossidabile e in alcuni casi una lega di alluminio. Il contenitore può comprendere un coperchio forato o valvole adatte per l'erogazione di sostanze infiammabili.

5 Sebbene sia possibile utilizzare qualsiasi opportuno metodo per preparare le composizioni refrigeranti dell'invenzione, esempi di tali metodi comprendono la miscelazione dei suddetti inibitori con la suddetta composizione fluoroolefinica, lo spurgo delle linee e dei contenitori con un materiale comprendente l'inibitore (per esempio, un inibitore con un veicolante di azoto o la composizione stabilizzata dell'invenzione) e la combinazione con un lubrificante, tra gli altri metodi adatti.

10 In una forma di realizzazione, la composizione dell'invenzione viene preparata aggiungendo l'inibitore ad almeno uno tra il componente fluoroolefinico e il lubrificante, e poi combinando il componente fluoroolefinico con il lubrificante. Nel caso in cui l'inibitore venga aggiunto a uno solo tra la fluoroolefina o il lubrificante e poi la fluoroolefina e il lubrificante siano combinati, l'inibitore si ripartirà in modo tale da diventare presente nella fluoroolefina e nel lubrificante. In un'altra forma di realizzazione, l'inibitore può essere aggiunto a una composizione comprendente almeno un componente fluoroolefinico e almeno un lubrificante.

15 I seguenti esempi vengono forniti per scopi illustrativi e non devono limitare l'ambito delle rivendicazioni allegare. L'Esempio 1 illustra l'efficacia dell'inibitore con una fluoroolefina, l'Esempio 2 illustra l'efficacia dell'inibitore con una fluoroolefina e un lubrificante, e l'Esempio 3 illustra gli equilibri di fase e le prestazioni del ciclo AC con sistemi ternari R-1234yf/d-limonene/lubrificante (disponibili in commercio come POE32-3MAF).

#### ESEMPIO 1 (per riferimento)

20 Una miscela di HFO-1234yf (30 g avente almeno 99,5% in peso di purezza\*) e iniziatore (con e senza inibitore) è stata riscaldata in una provetta da agitazione da 210 ml alla temperatura e per il periodo di tempo indicati nella Tabella 4. La provetta da agitazione è stata ispezionata visivamente in merito alla formazione di polimero nonché utilizzando NMR secondo i metodi tradizionali. Il polimero può anche essere rilevato utilizzando metodi IR tradizionali.

25 \*L'HFO-1234yf comprendeva 99,7% in peso di HFO-1234yf, 1.000 ppm di HFO-1234ze, 150 ppm di HFO-1225yez, 3 ppm di trifluoropropino mentre il resto comprendeva composti che non influenzano le prestazioni di refrigerazione della miscela o l'attività dell'inibitore.

TABELLA 4

Esempi	Inibitore	concen. (ppm)	Iniziatore	tempo	T (°C)	polimero (% peso %)
Controllo 1	Nessuno		aria (3300 ppm)	2 settimane	75	0,003
1	d-limonene	50 ppm	aria (3300 ppm)	2 settimane	75	N/D
2	d-limonene	100 ppm	aria (3300 ppm)	2 settimane	75	N/D
3	$\alpha$ -terpinene	100 ppm	aria (3300 ppm)	2 settimane	75	N/D
Controllo 2	Nessuno		aria (10.000 ppm)	2 settimane	100	2,8
4	d-limonene	500 ppm	aria (10.000 ppm)	2 settimane	100	<1
5	d-limonene	1000 ppm	aria (10.000 ppm)	2 settimane	100	<1
6	$\alpha$ -terpinene	1000 ppm	aria (10.000 ppm)	2 settimane	100	<1
Controllo 3	Nessuno		cumene idroperossido (1700 ppm)	3 giorni	50	0,07
7	d-limonene	100 ppm	cumene idroperossido (1700 ppm)	3 giorni	50	N/D

Esempi	Inibitore	concen. (ppm)	Iniziatore	tempo	T (°C)	polimero (% peso %)
8	$\alpha$ -terpinene	100 ppm	cumene idroperossido (1700 ppm)	3 giorni	50	N/D
Controllo 4	Nessuno		aria (3300 ppm)	2 settimane	150	0,05
9	d-limonene	100 ppm	aria (3300 ppm)	2 settimane	150	<0,003
10	d-limonene	200 ppm	aria (3300 ppm)	2 settimane	150	N/D
11	$\alpha$ -terpinene	200 ppm	aria (3300 ppm)	2 settimane	150	N/D
Controllo 5	Nessuno		aria (6600 ppm)	2 settimane	100	1,34
12	d-limonene	100 ppm	aria (6600 ppm)	2 settimane	100	<0,003
13	d-limonene	200 ppm	aria (6600 ppm)	2 settimane	100	N/D
14	$\alpha$ -terpinene	200 ppm	aria (6600 ppm)	2 settimane	100	N/D
15	$\alpha$ -terpinene + idrossitoluene butilato	200 ppm	aria (6600 ppm)	2 settimane	100	N/D
16	d-limonene + idrossitoluene butilato	200 ppm	aria (6600 ppm)	2 settimane	101	N/D

Esempi	Inibitore	concen. (ppm)	Iniziatore	tempo	T (°C)	polimero (% peso %)
Controllo- 6	Nessuno		aria (6600 ppm)	2 settimane	40	0,003
Controllo- 7	Nessuno		aria (10.000 ppm)	2 settimane	40	0,01
17	d-limonene	200	aria (6600 ppm)	2 settimane	40	N/D
18	d-limonene	200	aria (10.000 ppm)	2 settimane	40	N/D
19	$\alpha$ -terpinene	200	aria (6600 ppm)	2 settimane	40	N/D
20	$\alpha$ -terpinene	200	aria (10.000 ppm)	2 settimane	40	N/D
21	$\alpha$ -terpinene + idrossitoluene butilato	200	aria (6600 ppm)	2 settimane	40	N/D
22	d-limonene + idrossitoluene butilato	200	aria (10.000 ppm)	2 settimane	40	N/D

## ESEMPIO 2

5 Una miscela refrigerante comprendente una miscela di HFO-1234yf (30 g avente la composizione dell'Esempio 1), almeno un composto aggiuntivo e un iniziatore (e senza inibitore) è stata riscaldata in una provetta da agitazione da 210 ml alla temperatura e per il periodo di tempo indicati nella Tabella 5. Gli Esempi 1-6 valutano un inibitore con refrigerante Opteon™ XP-10 (R513a) e un lubrificante disponibile in commercio. Gli Esempi 7-12 valutano un inibitore con refrigerante Opteon™ XP-40 (R449a) e un lubrificante disponibile in commercio. Gli Esempi 13-18 valutano un

5 inibitore con HFO-1234yf e un lubrificante disponibile in commercio. Il refrigerante XP10 comprende 56% in peso di HFO1234yf e 44% in peso di HFC-134a, mentre il refrigerante XP40 comprende 24,3% in peso di R32, 24,7% in peso di R125, 25,3% in peso di 1234yf e 25,7% in peso di 134a. I refrigeranti XP10 e XP40 sono disponibili in commercio da The Chemours Company. La provetta da agitazione è stata ispezionata visivamente in merito alla formazione di polimero e utilizzando NMR. I dati riportati di seguito sono ppm in peso.

TABELLA 5

Esempi	Inibitore	concen.	Lubrificante	Iniziatore	Tempo	T (°C)	polimero (% in peso)
Controllo	Nessuno			aria (2000 ppm)	2 settimane	135	0,003
1	d-limonene	100	POE32-3MAF	aria (2000 ppm)	2 settimane	135	N/D
2	$\alpha$ -terpinene	100	POE32-3MAF	aria (2000 ppm)	2 settimane	135	N/D
3	d-limonene	100	ND-11	aria (2000 ppm)	2 settimane	135	N/D
4	$\alpha$ -terpinene	100	ND-11	aria (2000 ppm)	2 settimane	135	N/D
5	d-limonene	100	ND-12	aria (2000 ppm)	2 settimane	135	N/D
6	$\alpha$ -terpinene	100	ND-12	aria (2000 ppm)	2 settimane	135	N/D
Controllo	Nessuno			aria (1000 ppm)	2 settimane	135	0,003

Esempi	Inibitore	concen.	Lubrificante	Iniziatore	Tempo	T (°C)	polimero (% in peso)
7	d-limonene	50	POE32-3MAF	aria (1000 ppm)	2 settimane	135	N/D
8	$\alpha$ -terpinene	50	POE32-3MAF	aria (1000 ppm)	2 settimane	135	N/D
9	d-limonene	50	ND-11	aria (1000 ppm)	2 settimane	135	N/D
10	$\alpha$ -terpinene	50	ND-11	aria (1000 ppm)	2 settimane	135	N/D
11	d-limonene	50	ND-12	aria (1000 ppm)	2 settimane	135	N/D
12	$\alpha$ -terpinene	50	ND-12	aria (1000 ppm)	2 settimane	135	N/D
Controllo	Nessuno			aria (10.000)	2 settimane	100	2,8
13	d-limonene	100	POE32-3MAF	aria (10.000)	2 settimane	100	N/D
14	$\alpha$ -terpinene	100	POE32-3MAF	aria (10.000)	2 settimane	100	N/D
15	d-limonene	100	ND-11	aria (10.000)	2 settimane	100	N/D
16	$\alpha$ -terpinene	100	ND-11	aria (10.000)	2 settimane	100	N/D

Esempi	Inibitore	concen.	Lubrificante	Iniziatore	Tempo	T (°C)	polimero (% in peso)
17	d-limonene	100	ND-12	aria (10.000)	2 settimane	100	N/D
18	$\alpha$ -terpinene	100	ND-12	aria (10.000)	2 settimane	100	N/D

### ESEMPIO 3 (di riferimento)

#### Comportamento di Fase Binaria

Per analizzare il comportamento di fase e la ripartizione del d-limonene dei sistemi R-1234yf/d-limonene/lubrificante (POE32-3MAF), i parametri di interazione binaria NRTL sono stati adattati ai seguenti dati binari:

5 1) R-1234yf/POE32-3MAF - Sono stati misurati i dati di solubilità VLE tra -25°C e 75°C. I parametri di interazione binaria NRTL sono stati adattati a VLE con conseguente previsione di VLLE, dove la separazione di fase liquido-liquido è prevista verso il lato ricco di R-1234yf del dominio della composizione. La qualità di adattamento è eccellente, con una deviazione del 2,1% AARD dai dati ed è illustrata con i dati nella Figura 1.

10 2) R-1234yf/d-limonene - Sono stati misurati i dati VLE nel punto di bolla a 50°C e i parametri di interazione binaria NRTL sono stati adattati ai dati sperimentali con una precisione del 2,1% AARD. Nella regione della linea del d-limonene dello spazio della composizione, si osservano deviazioni negative dalla legge di Raoult dallo 0% a circa il 9% in moli di d-limonene, indicando che le interazioni R-1234yf/d-limonene sono più forti delle interazioni R-1234yf/R-1234yf e d-limonene/d-limonene. Questo non è un comportamento previsto e rende l'attività del d-limonene più localmente prevalente vicino al R-1234yf liquido. Questi dati e l'adattamento del modello sono illustrati nella Figura 2. Le deviazioni negative dalla legge di Raoult sono illustrate nella Figura 3.

15 3) d-limonene/POE32-3MAP - È stato determinato utilizzando la parametrizzazione basata su software per calcolare il comportamento VLE. Il VLE calcolato è illustrato nella Figura 4.

#### Comportamento di Fase Ternaria

Le pressioni sperimentali nel punto di bolla sono state misurate sperimentalmente a vari contenuti di POE32-3MAF con una miscela binaria di 1000 ppm in peso di d-limonene in R-1234yf. È stato utilizzato un modello NRTL per calcolare le LLE per questo sistema ternario. I dati dei parametri di interazione binaria (illustrati nelle Figure 1-3) per R-1234yf/POE32-3MAF, d-limonene/POE32-3MAF e R-1234yf/d-limonene vengono poi utilizzati per calcolare il comportamento di fase ternaria del sistema R-1234yf/d-limonene/POE32-3MAF, come illustrato nella Figura 5.

I dati e i calcoli illustrati nelle Figure 1-5 possono essere utilizzati per determinare il comportamento di fase (effetti di ripartizione) e le prestazioni A/C del d-limonene per quantità inferiori e superiori a 1.000 ppm.

I dati e i calcoli illustrati nelle Figure 1-5 evidenziano inoltre la ripartizione degli equilibri vapore-liquido del d-limonene in modo tale che il vapore sarà R-1234yf sostanzialmente privo di d-limonene e il d-limonene rimarrà prevalentemente nelle fasi liquide, nell'evaporatore o nella coppa dell'olio del compressore, in cui il vapore che circola in un impianto A/C è sostanzialmente privo di d-limonene. Di conseguenza, il d-limonene non avrà un impatto significativo sull'efficienza energetica o sulla capacità degli impianti A/C perché il d-limonene sarà prevalentemente presente nelle fasi liquide.

#### RIVENDICAZIONI:

1. Composizione refrigerante comprendente almeno una fluoroolefina, almeno un lubrificante, almeno un ossidante o iniziatore e una quantità efficace di almeno un inibitore, e in cui la composizione contiene meno dell'1% in peso di oligomeri, omopolimeri o altri prodotti polimerici,  
5 in cui la fluoroolefina comprende almeno un elemento tra HFO-1234yf e HFO-1234ze, e  
in cui l'ossidante o iniziatore è selezionato dal gruppo costituito da aria, ossigeno, cumene idroperossido e poliperossidi, perossidi, idroperossidi, persolfati, percarbonati, perborati e idropersolfati fluoroolefinici,  
in cui la composizione comprende inoltre almeno un elemento aggiuntivo selezionato dal gruppo (i) costituito da HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa, HFC-227ea e anidride carbonica, e/o almeno un elemento  
10 selezionato dal gruppo (ii) costituito da HFO-1243zf, HFO-1225ye, 3,3,3-trifluoro-1-propino, HCFO-1233xf, HFC-244bb e HFC-245cb.
2. Composizione secondo la Rivendicazione 1 in cui la composizione comprende meno dello 0,03% in peso di oligomeri, omopolimeri o altri prodotti polimerici.
3. Composizione secondo la Rivendicazione 1 o 2, in cui l'inibitore inibisce, se non elimina, la fluoroolefina dalla  
15 formazione di oligomeri, omopolimeri o prodotti polimerici.
4. Composizione secondo una qualsiasi delle Rivendicazioni da 1 a 3 in cui l'inibitore comprende almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da limonene,  $\alpha$ -terpinene,  $\alpha$ -tocoferolo, idrossitoluene butilato, 4-metossifenolo, benzene-1,4-diolo.
5. Composizione secondo la Rivendicazione 4 in cui l'inibitore è presente in quantità da 30 a 3.000 ppm.
- 20 6. Composizione secondo una qualsiasi delle Rivendicazioni da 1 a 5, in cui l' almeno un elemento aggiuntivo è selezionato dal gruppo (i) e in cui la composizione comprende inoltre almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122 e CFC-1113.
7. Composizione secondo una qualsiasi delle Rivendicazioni da 1 a 6 comprendente inoltre almeno un antiossidante, preferibilmente almeno un elemento selezionato dal gruppo costituito da idrossitoluene butilato,

idrossianisolo butilato, ter-butil idrochinone, gallato, 2-fenil-2-propanolo, 1-(2,4,5-triidrossifenil)-1-butanone, prodotti fenolici, derivati di bisfenolo metano e 2,2'-metilen bis-(4-metil-6-t-butilfenolo).

8. Composizione secondo una qualsiasi delle Rivendicazioni da 1 a 7 in cui l'inibitore comprende almeno uno tra limonene e  $\alpha$ -terpinene.
- 5 9. Composizione secondo una qualsiasi delle Rivendicazioni da 1 a 8, in cui la fluoroolefina è HFO-1234ze.
10. Composizione secondo una qualsiasi delle Rivendicazioni da 1 a 9 in cui la composizione è sostanzialmente priva di almeno uno tra ammoniaca e  $CF_3I$ .
- 10 11. Metodo di riscaldamento o raffreddamento che utilizza la composizione secondo una qualsiasi delle Rivendicazioni da 1 a 10, in cui la composizione è una composizione refrigerante comprendente almeno una fluoroolefina in fase vapore e almeno una fluoroolefina in fase liquida, in cui l'inibitore è presente nella fluoroolefina in fase liquida e nel lubrificante.
12. Contenitore comprendente la composizione refrigerante secondo qualsiasi delle Rivendicazioni da 1 a 10.

15

Il sottoscritto dichiara che la presente traduzione è conforme al testo originale.



D.ssa Federica TRUPIANO (USBM-CPI-026 BM)

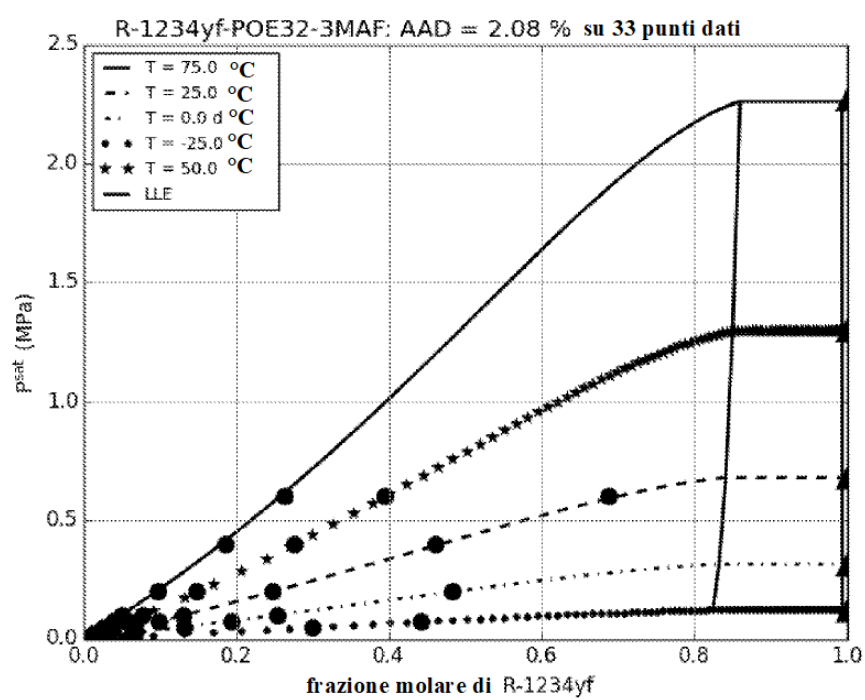
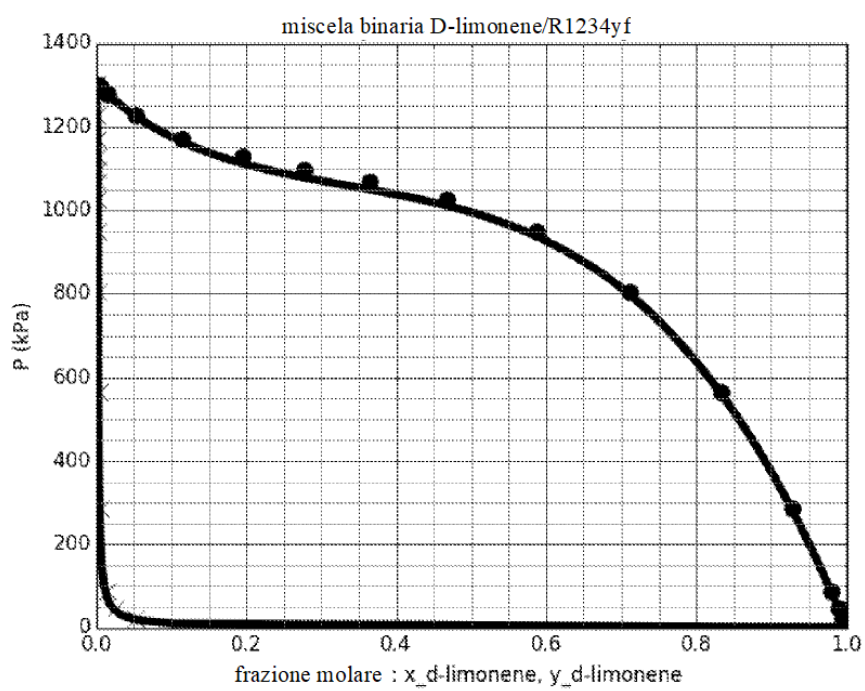
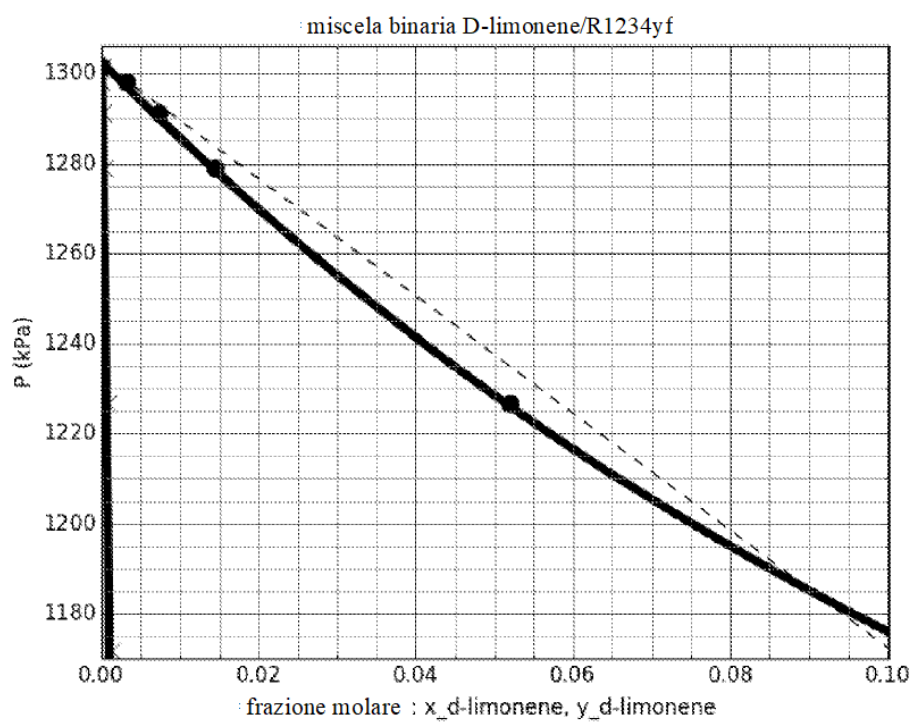


Figura 1

**Figura 2**

**Figura 3**

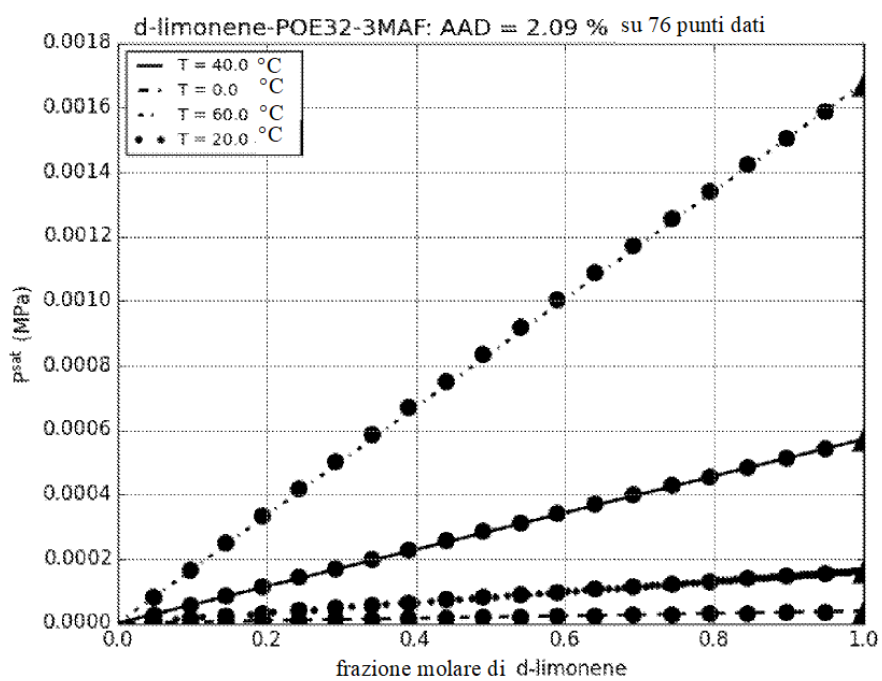


Figura 4

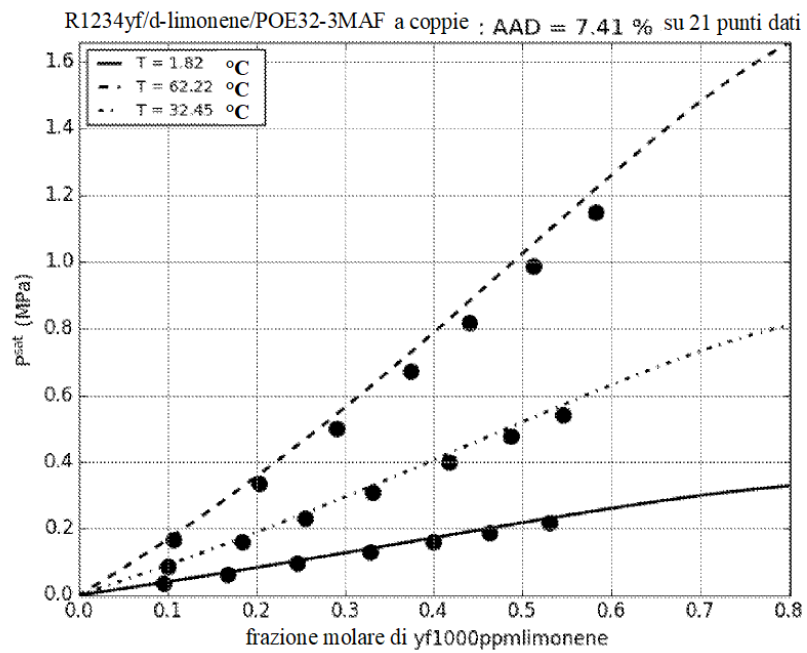


Figura 5