



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 230 125**

⑤① Int. Cl.7: **A62D 1/00**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00948791 .9**

⑧⑥ Fecha de presentación: **19.07.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1261398**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **04.12.2002**

⑤④ Título: **Uso de cetonas fluoradas en composiciones extintoras de incendios.**

③⑩ Prioridad: **20.07.1999 US 144760 P**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2005

⑦③ Titular/es: **3M Innovative Properties Company**
3M Center, P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427, US

⑦② Inventor/es: **Rivers, Paul, E.;**
Minday, Richard, M.;
Behr, Fred, E.;
Vitcak, Daniel, R.;
Flynn, Richard, M.;
Costello, Michael, G.;
Parent, Michael, J.;
Owens, John, G. y
Zhang, Zhongxing

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

ES 2 230 125 T3

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

ES 2 230 125 T3

DESCRIPCIÓN

Uso de cetonas fluoradas en composiciones extintoras de incendios.

5 Esta invención se refiere a procedimientos para extinguir, controlar o prevenir incendios usando composiciones extintoras de incendios que comprenden al menos un compuesto cetónico fluorado.

10 Se conocen diversos agentes y métodos diferentes para extinguir incendios, y se pueden seleccionar para un incendio particular, dependiendo de su tamaño y localización, del tipo de materiales combustibles implicados, etc. Los agentes extintores de incendios del tipo hidrocarburos halogenados se han usado tradicionalmente en aplicaciones de inundación que protegen a recintos fijos (por ejemplo, habitaciones de ordenadores, sótanos para almacenamiento, cuartos para los cuadros de mando de las telecomunicaciones, librerías, archivos de documentos, estaciones de bombeo de oleoductos, y similares), o en aplicaciones de chorro que requieren una extinción rápida (por ejemplo, aeródromos militares, extintores comerciales manuales, o aplicación local a sistemas fijos). Tales agentes extintores no sólo son
15 eficaces sino que, a diferencia del agua, también funcionan como “agentes extintores limpios”, provocando poco daño, si es que lo hacen, al recinto o a sus contenidos.

20 Los agentes extintores de tipo hidrocarburo halogenado más usados habitualmente han sido los compuestos que contienen bromo, por ejemplo bromotrifluorometano (CF₃Br, Halon™ 1301) y bromoclorodifluorometano (CF₂ClBr, Halon™ 1211). Tales halocarburos que contienen bromo son muy eficaces extinguiendo incendios, y se pueden suministrar ya sea desde un equipo de chorro portátil o bien a partir de un sistema de inundación automático del habitáculo, activado manualmente o mediante algún método de detección de incendios. Sin embargo, estos compuestos se han relacionado con el agotamiento de la capa de ozono. El Protocolo de Montreal y las enmiendas que le acompañan ha ordenado que se discontinúe la producción de Halon™ 1211 y 1301 (véase, por ejemplo, P. S. Zurer, “Looming
25 Ban on Production of CFCs, Halons Spurs Switch to Substitutes”, *Chemical & Engineering News*, página 12, 15 de Noviembre de 1993).

30 De este modo, se ha desarrollado una necesidad en la técnica de sustitutos para los agentes extintores de incendios habitualmente usados que contienen bromo. Tales sustituyentes deben tener un bajo potencial de agotamiento del ozono, deben tener la capacidad para extinguir, controlar o prevenir incendios o fuegos (por ejemplo, incendios de clase A (basura, madera o papel), de clase B (líquidos o grasas inflamables), y/o de clase C (equipo eléctrico), y deben ser “agentes extintores limpios”, es decir, deben ser eléctricamente no conductores, volátiles o gaseosos, y no deben dejar residuo. Preferiblemente, los sustitutos también tendrán una baja toxicidad, no formarán mezclas inflamables en el aire, tendrán una estabilidad térmica y química aceptable para uso en aplicaciones de extinción, y tendrán períodos
35 de vida atmosféricos cortos y bajos potenciales de calentamiento global. La urgencia por sustituir las composiciones extintoras de incendios de tipo bromofluorocarbonos es especialmente fuerte en el ejército de los Estados Unidos de América (véase, por ejemplo, S. O. Andersen *et al.*, “Halons, Stratospheric Ozone and the U.S. Air Force”, *The Military Engineer*, Vol. 80, n° 523, p. 485-492, Agosto de 1988). Esta urgencia ha continuado durante los años 90 (véase *US Navy Halon 1211 Replacement Plan Partícula 1 - Development of Halon 1211 Alternatives*, Naval Research
40 Lab, Washington, D.C., 1 de Noviembre de 1999).

45 Se han sugerido diversos hidrocarburos fluorados diferentes para uso como agentes extintores de incendios. Sin embargo, hasta la fecha, no se tiene conocimiento de que se haya evaluado ninguna cetona fluorada, que tenga cero, uno o dos átomos de hidrógeno en la cadena principal de carbono, como una composición para la lucha contra incendios.

50 En un aspecto, esta invención proporciona un procedimiento para controlar o extinguir incendios. El procedimiento comprende introducir en un incendio o fuego (por ejemplo, mediante chorro o mediante inundación) una composición extintora no inflamable que comprende al menos un compuesto cetónico fluorado que contiene hasta dos átomos de hidrógeno. Preferiblemente, la composición extintora se introduce en una cantidad suficiente para extinguir el incendio o fuego. El compuesto cetónico fluorado puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos de oxígeno, nitrógeno o azufre encadenados (es decir, “en cadena”), y tiene un punto de ebullición en el intervalo de alrededor de 0°C hasta
alrededor de 150°C.

55 Los compuestos cetónicos fluorados usados en el procedimiento de la invención son sorprendentemente eficaces extinguiendo incendios o fuegos, a la vez que no dejan residuos (es decir, funcionan como agentes extintores limpios). Los compuestos pueden tener una baja toxicidad e inflamabilidad, no tienen potenciales de agotamiento del ozono, o lo tienen muy bajo, y tienen períodos de vida atmosférica cortos y bajos potenciales de calentamiento global con respecto a bromofluorocarbonos, bromoclorofluorocarbonos, y a muchos sustitutos de los mismos (por ejemplo, hidroclorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, y perfluorocarbonos). Puesto que los compuestos muestran
60 buenas capacidades extintoras y también son medioambientalmente aceptables, satisfacen la necesidad de sustitutos para los agentes extintores de incendios que contienen bromo habitualmente usados, los cuales se han relacionado con la destrucción de la capa de ozono de la Tierra.

65 En otros aspectos, esta invención también proporciona un procedimiento para prevenir incendios en áreas cerradas, según la reivindicación 9.

La presente invención también usa nuevas fluorocetonas de la fórmula (CF₃)₂CFC(O)CF₂Cl y CF₃OCF₂CF₂C

ES 2 230 125 T3

(O)CF(CF₃)₂ en composiciones extintoras de incendios, las cuales incluyen tales fluorocetonas nuevas en cantidades suficientes para extinguir un incendio.

Los compuestos que se pueden utilizar en los procedimientos y en la composición de la invención son compuestos cetónicos fluorados. Los compuestos de esta invención se pueden utilizar solos, en combinación entre sí, o en combinación con otros agentes extintores conocidos (por ejemplo, hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, perfluorocarbonos, perfluoropoliéteres, hidrofluoropoliéteres, hidrofluoroéteres, clorofluorocarbonos, bromofluorocarbonos, bromoclorofluorocarbonos, hidrobromocarbonos, yodofluorocarbonos e hidrobromofluorocarbonos). Los compuestos pueden ser sólidos, líquidos, o gases en las condiciones ambientales de temperatura y de presión, pero se utilizan preferiblemente para la extinción en el estado líquido o en el estado de vapor (o en ambos). De este modo, normalmente se utilizan de forma preferible compuestos sólidos después de la transformación a líquido y/o vapor a través de la fusión, sublimación o disolución en un agente coextintor líquido. Tal transformación puede ocurrir al exponer el compuesto al calor de un incendio o fuego.

Las cetonas fluoradas útiles en esta invención son cetonas que están totalmente fluoradas, es decir, todos los átomos de hidrógeno en la cadena principal de carbono se han sustituido con flúor; o cetonas que están totalmente fluoradas excepto por uno o dos átomos de hidrógeno, cloro, bromo y/o yodo que quedan en la cadena principal de carbono. El comportamiento frente al incendio está comprometido cuando hay demasiados átomos de hidrógeno en la cadena principal de carbono. Por ejemplo, una cetona fluorada con tres o más átomos de hidrógeno sobre la cadena principal de carbono se comporta de forma más pobre que una cetona con la misma cadena principal de carbono fluorada pero que tiene dos, uno o cero átomos de hidrógeno, de forma que se requiere significativamente más cantidad de composición extintora para extinguir un incendio dado. Las fluorocetonas también pueden incluir aquellas que contienen uno o más heteroátomos encadenados que interrumpen la cadena principal de carbono en la parte perfluorada de la molécula. Un heteroátomo encadenado es, por ejemplo, un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.

Preferiblemente, la mayoría de los átomos de halógeno unidos a la cadena principal de carbono son flúor; lo más preferible, todos los átomos de halógeno son flúor, de forma que la cetona es una cetona perfluorada. Las cetonas perfluoradas más preferidas tienen un total de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de compuestos cetónicos perfluorados, adecuados para uso en los procedimientos y composiciones de la invención, incluyen CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂, (CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)₂, CF₃(CF₂)₂C(O)CF(CF₃)₂, CF₃(CF₂)₃C(O)CF(CF₃)₂, CF₃(CF₂)₅C(O)CF₃, CF₃CF₂C(O)CF₂CF₂CF₃, CF₃C(O)CF(CF₃)₂ y perfluorociclohexanona.

Además de demostrar un excelente comportamiento al luchar contra el fuego, las cetonas fluoradas ofrecen beneficios importantes al medioambiente, y pueden ofrecer beneficios importantes adicionales con respecto a la toxicidad. Por ejemplo, CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ tiene una baja toxicidad aguda, basándose en ensayos de inhalación a corto plazo con ratones expuestos durante cuatro horas a una concentración de 50.000 ppm en aire. Basándose en estudios de fotólisis a 300 nm, CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ tiene un período de vida atmosférica estimado de 3 a 5 días. Otras cetonas fluoradas muestran absorbancias similares, y es de esperar que tengan tiempos de vida atmosférica similares. Como resultado de su rápida degradación en la atmósfera inferior, las cetonas perfluoradas tienen períodos de vida atmosférica cortos, y no es de esperar que contribuyan significativamente al calentamiento global.

Las cetonas fluoradas se pueden preparar mediante métodos conocidos, por ejemplo mediante disociación de ésteres de ácidos carboxílicos perfluorados haciendo reaccionar el éster perfluorado con una fuente de ion fluoruro en condiciones de reacción como se describe en la Patente U.S. n° 5.466.877 (Moore *et al.*), combinando el éster con al menos un agente de iniciación seleccionado del grupo que consta de nucleófilos no hidroxílicos gaseosos, nucleófilos no hidroxílicos líquidos, y mezclas de al menos un nucleófilo no hidroxílico (gaseoso, líquido o sólido) y al menos un disolvente que es inerte para los agentes acilantes. Los precursores de ésteres de ácidos carboxílicos fluorados se pueden obtener a partir de los correspondientes ésteres de hidrocarburos libres de flúor o parcialmente fluorados, mediante fluoración directa con flúor gaseoso como se describe en la Patente U.S. n° 5.399.718 (Costello *et al.*).

Las cetonas fluoradas que están ramificadas en la posición alfa con respecto al grupo carbonilo se pueden preparar como se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. n° 3.185.734 (Fawcett *et al.*) y en J. Am. Chem. Soc., v. 84, p. 4285-88 1962. Estas cetonas fluoradas ramificadas se preparan de la forma más conveniente mediante la adición de hexafluoropropileno a haluros de acilo en un entorno anhidro en presencia de ion fluoruro a una temperatura elevada, típicamente alrededor de 50 hasta 80°C. La mezcla de diglima/ion fluoruro se puede reciclar para preparaciones subsiguientes de cetona fluorada, por ejemplo para minimizar la exposición a la humedad. Cuando se emplea este esquema de reacción, puede quedar como subproducto, en el producto perfluorocetónico ramificado, una pequeña cantidad de dímero y/o trímero de hexafluoropropileno. La cantidad de dímero y/o trímero se puede minimizar mediante adición gradual de hexafluoropropileno al haluro de acilo durante un período de tiempo prolongado, por ejemplo varias horas. Estas impurezas de dímero y/o trímero se pueden eliminar habitualmente mediante destilación de la perfluorocetona. En los casos en los que los puntos de ebullición son muy próximos para una destilación fraccionada, la impureza de dímero y/o de trímero se puede eliminar convenientemente de forma oxidativa tratando al producto de reacción con una mezcla de permanganato de metal alcalino en un disolvente orgánico adecuado, tal como acetona, ácido acético, o una mezcla de los mismos, a temperatura ambiente o a temperatura elevada, preferiblemente en una vasija cerrada herméticamente. Para este fin, el disolvente preferido es el ácido acético; se ha observado que el ácido acético no tiende a degradar a la cetona, mientras que, en algunos casos, se observó cierta degradación de la cetona cuando se usó acetona. La reacción de oxidación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura elevada, es decir, por encima de la temperatura ambiente, preferiblemente de alrededor de 40°C o superior, para acelerar la reacción. La reacción

ES 2 230 125 T3

se puede llevar a cabo a presión, particularmente si la cetona tiene un bajo punto de ebullición. La reacción se lleva a cabo preferiblemente con agitación para facilitar el mezclamiento completo de las dos fases que puede que no sean totalmente miscibles.

5 Cuando se emplean haluros de acilo de cadena corta relativamente volátiles (por ejemplo, haluros de acilo que contienen de dos hasta alrededor de cinco átomos de carbono), en la reacción de adición de hexafluoropropileno, puede que se forme una presión significativa en el reactor a temperaturas de reacción elevadas (por ejemplo, a temperaturas que oscilan de alrededor de 50°C hasta alrededor de 80°C). Se ha descubierto que esta formación de presión se puede minimizar si sólo se añade inicialmente al reactor una fracción de la carga de haluro de acilo (por ejemplo, alrededor
10 de 5 a 30 por ciento), y la porción restante de haluro de acilo se cocarga con el hexafluoropropileno continuamente o en pequeños incrementos (preferiblemente en una relación equimolar) durante un período de tiempo prolongado (por ejemplo, 1 a 24 horas, dependiendo en parte del tamaño del reactor). La carga inicial de haluro de acilo y la coalimentación subsiguiente al reactor también sirven para minimizar la producción de los subproductos de dímeros y/o de trímeros de hexafluoropropileno. El haluro de acilo es preferiblemente un fluoruro de acilo, y puede estar perfluorado
15 (por ejemplo, CF_3COF , $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$), puede estar parcialmente fluorado (por ejemplo, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$), o puede que no esté fluorado (por ejemplo, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COF}$), estando el producto cetónico formado perfluorado o parcialmente fluorado. Las perfluorocetonas también pueden incluir aquellas que contienen uno o más heteroátomos encadenados que interrumpen la cadena principal de carbono en la porción perfluorada de la molécula, tal como, por ejemplo, un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.

20 Las cetonas perfluoradas que pueden ser lineales se pueden preparar según las enseñanzas de la Patente U.S. nº 4.136.121 (Martini *et al.*) haciendo reaccionar una sal de metal alcalino de ácido perfluorocarboxílico con un fluoruro de ácido perfluorado. Tales cetonas también se pueden preparar según las enseñanzas de la Patente U.S. nº 5.998.671 (Van Der Puy) haciendo reaccionar una sal de ácido perfluorocarboxílico con un anhídrido de ácido perfluorado, en un disolvente aprótico a temperaturas elevadas.

El procedimiento de extinción de la invención se puede llevar a cabo introduciendo una composición extintora no inflamable que comprende al menos un compuesto cetónico fluorado en un incendio o en un fuego. El compuesto o compuestos cetónicos fluorados se pueden utilizar solos o en mezcla entre sí o con otros agentes extintores limpios
30 usados habitualmente, por ejemplo hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, perfluorocarbonos, perfluoropoliéteres, hidrofluoroéteres, hidrofluoropoliéteres, clorofluorocarbonos, bromofluorocarbonos, bromoclorofluorocarbonos, hidrobromocarbonos, yodofluorocarbonos, e hidrobromofluorocarbonos. Tales agentes de coextinción se pueden escoger para potenciar las capacidades extintoras o para modificar las propiedades físicas (por ejemplo, modificar la velocidad de introducción al servir como propelente) de una composición extintora para un tipo particular (o tamaño o localización) de un incendio, y se pueden utilizar preferiblemente en relaciones (de agente coextintor a compuesto o compuestos cetónicos fluorados) de forma que la composición resultante no forme mezclas inflamables en el aire. Preferiblemente, la mezcla extintora contiene de alrededor de 10-90% en peso de al menos una cetona fluorada, y de alrededor de 90-10% en peso de al menos un agente coextintor. El compuesto o compuestos cetónicos fluorados,
40 usados en la composición, tienen puntos de ebullición en el intervalo de alrededor de 0°C hasta alrededor de 150°C, mas preferiblemente de alrededor de 0°C hasta alrededor de 110°C.

La composición extintora se puede usar preferiblemente en el estado gaseoso o en el estado líquido (o en ambos), y se puede utilizar cualquiera de las técnicas conocidas para introducir la composición en un incendio. Por ejemplo, la composición se puede introducir mediante chorro, por ejemplo usando un equipo extintor de incendios convencional portátil (o fijo), mediante pulverización, o mediante inundación, por ejemplo liberando (mediante el uso apropiado de tuberías, válvulas y controles) la composición en un espacio cerrado que rodea a un incendio o un peligro. La composición se puede combinar opcionalmente con un propelente inerte, por ejemplo, nitrógeno, argón, o dióxido de carbono, para aumentar la velocidad de descarga de la composición desde el equipo de chorro o de inundación utilizado. Cuando la composición se introduce mediante aplicación por chorro o local, se puede utilizar preferiblemente el compuesto o compuestos cetónicos fluorados que tienen puntos de ebullición en el intervalo de alrededor de 20°C hasta alrededor de 110°C (especialmente compuestos cetónicos fluorados que son líquidos en condiciones ambientales). Cuando la composición se introduce mediante pulverización, generalmente se prefiere un compuesto o compuestos cetónicos fluorados que tienen puntos de ebullición en el intervalo de alrededor de 20°C hasta alrededor de 110°C. Y, cuando la composición se introduce mediante inundación, generalmente se prefiere un compuesto o compuestos cetónicos fluorados que tienen puntos de ebullición en el intervalo de alrededor de 0°C hasta alrededor de 75°C (especialmente un compuesto o compuestos cetónicos fluorados que son gaseosos en condiciones ambientales).

Preferiblemente, la composición extintora se introduce en un incendio o fuego en una cantidad suficiente para extinguir al incendio o al fuego. El experto en la técnica reconocerá que la cantidad de composición extintora necesaria para extinguir un incendio particular dependerá de la naturaleza y del grado de peligro. Cuando la composición extintora se introduce mediante inundación, pueden ser útiles los datos del ensayo del quemador de copa (por ejemplo, del tipo descrito en los Ejemplos, más abajo) a la hora de determinar la cantidad o concentración de composición extintora requerida para extinguir un tipo particular y un tamaño dado de incendio.

65 Estas composiciones cetónicas fluoradas se pueden utilizar en procedimientos de coaplicación con tecnologías de otra clase luchadoras contra incendios, para proporcionar mejores capacidades de extinción. Por ejemplo, la composición líquida $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ se puede introducir en una corriente de disolución de espuma formadora de película acuosa (AFFP), por ejemplo utilizando una boquilla Hydro-ChemTM fabricada por Williams Fire & Hazard

ES 2 230 125 T3

Control, Inc., Mauriceville, TX, para proporcionar la capacidad de la AFFF de luchar contra incendios tridimensionales. La AFFF puede portar a la $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ a una distancia mucho mayor que a la que se podría suministrar por sí misma a un incendio de combustible tridimensional alejado, permitiendo que la $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ extinga el fuego de combustible tridimensional, cuando la corriente de AFFF no lo podría hacer por sí misma.

Otro procedimiento de coaplicación que utiliza cetonas fluoradas puede ser la extinción de un incendio usando una combinación de un halocarbono gelificado con un producto químico seco. Se puede introducir un producto químico seco, en suspensión, en la $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ líquida, y se puede descargar desde un extintor manipulado manualmente o desde un sistema fijo.

Aún otro procedimiento de coaplicación que utiliza cetonas fluoradas es el procedimiento en el que la cetona fluorada se somete a sobrepresión con la activación de un extintor manipulado manualmente o un sistema fijo que usa un gas de escape inerte generado mediante la combustión rápida de un material energético tal como polímero de azida de glicidilo. Además, la combustión rápida de un material energético, tal como polímero de azida de glicidilo, que produce un gas caliente, se puede usar para calentar y gasificar una cetona fluorada líquida de la invención u otro agente líquido extintor de incendios, para hacer que se disperse de forma más fácil. Además, se puede usar un gas inerte no calentado (por ejemplo, procedente de la combustión rápida de un material energético) para propeler a las cetonas fluoradas líquidas de la invención o a otros agentes líquidos extintores de incendios para facilitar su dispersión.

Los compuestos cetónicos fluorados descritos anteriormente pueden ser útiles no sólo para controlar y extinguir incendios sino también para prevenir que el material combustible se inflame. De este modo, la invención también proporciona un procedimiento para evitar incendios o la deflagración en un área cerrada que contiene aire, la cual contiene materiales combustibles del tipo que se autoalimenta o que no se autoalimenta. El procedimiento comprende la etapa de introducir en un área cerrada que contiene aire una composición extintora no inflamable que es esencialmente gaseosa, es decir, gaseosa o en forma de una niebla, en las condiciones de uso, y que comprende al menos un compuesto cetónico fluorado que contiene hasta dos átomos de hidrógeno, opcionalmente hasta dos átomos de halógeno seleccionados de cloro, bromo, yodo, y una mezcla de los mismos, y que contiene opcionalmente heteroátomos encaadenados adicionales, introduciéndose y manteniéndose la composición en una cantidad suficiente para proporcionar al aire, dentro del área cerrada, una capacidad calorífica por mol de oxígeno total presente que suprimirá la combustión de los materiales combustibles en el área cerrada.

La introducción de la composición extintora se puede llevar a cabo generalmente mediante inundación o mediante pulverización, por ejemplo liberando (mediante el uso de tuberías, válvulas y controles) apropiados, la composición en un espacio cerrado que rodea a un incendio. Sin embargo, se puede utilizar cualquiera de los métodos conocidos de introducción, con la condición de que se midan cantidades apropiadas de la composición en el área cerrada, a intervalos apropiados. opcionalmente se pueden usar propelentes inertes, tales como aquellos propelentes generados mediante la descomposición de materiales energéticos tales como polímeros de azida de glicidilo, para aumentar la velocidad de introducción.

Para la prevención de los incendios, el compuesto o compuestos cetónicos fluorados (y cualquier agente o agentes coextintores utilizados) se pueden escoger para proporcionar una composición extintora que es esencialmente gaseosa en las condiciones de uso. El compuesto o compuestos preferidos tienen puntos de ebullición en el intervalo de alrededor de 0°C hasta alrededor de 110°C .

La composición se introduce y se mantiene en una cantidad suficiente para proporcionar al aire dentro del área cerrada una capacidad térmica por mol de oxígeno total presente que suprimirá la combustión de los materiales combustibles en el área cerrada. La capacidad calorífica mínima requerida para suprimir la combustión varía con la combustibilidad de los materiales inflamables particulares presentes en el área cerrada. La combustibilidad varía según la composición química y según las propiedades físicas tales como área superficial con relación al volumen, porosidad, etc.

En general, es adecuada una capacidad calorífica mínima de alrededor de $45 \text{ cal}^\circ\text{C}$ por mol de oxígeno para extinguir o proteger a los materiales moderadamente combustibles (por ejemplo, madera y plásticos), y es adecuada una cantidad mínima de alrededor de $50 \text{ cal}^\circ\text{C}$ por mol de oxígeno para extinguir o proteger materiales altamente combustibles (por ejemplo, papel, tela, y algunos líquidos inflamables volátiles). Si se desea, se pueden proporcionar mayores capacidades caloríficas, pero puede que no proporcionen una supresión del incendio significativamente mayor para el coste adicional implicado. Los métodos para calcular la capacidad calorífica (por mol de oxígeno total presente) son bien conocidos (véase, por ejemplo, el cálculo descrito en la Patente U.S. nº 5.040.609 (Dougherty *et al.*), cuya descripción se incorpora aquí como referencia en su totalidad).

El procedimiento de prevención de incendios de la invención se puede usar para eliminar las propiedades de alimentación de la combustión del aire, y para suprimir de ese modo la combustión de materiales inflamables (por ejemplo, papel, tela, madera, líquidos inflamables, y artículos plásticos). El procedimiento se puede usar de forma continua si existe siempre una amenaza de incendio, o se puede usar como una medida de emergencia si se produce una amenaza de incendio o de deflagración.

Los objetos y ventajas de esta invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero los materiales y cantidades particulares de los mismos en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se

ES 2 230 125 T3

deben interpretar que limitan innecesariamente esta invención. Excepto que se especifique de otro modo, todos los porcentajes y proporciones son en peso.

Ejemplos

5

Ejemplo 1

CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ - 1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-trifluorometil-pentan-3-ona

10 Se añadieron 5,6 g (0,10 moles) de fluoruro potásico anhídrido y 250 g de diglima anhidra (dietilenglicol-dimetil-éter anhidro, disponible de Sigma Aldrich Chemical Co., usado en todas las síntesis subsiguientes) en un reactor Parr de 600 ml, limpio y seco, equipado con un agitador, un calefactor y un termopar. El fluoruro de potasio anhidro usado en esta síntesis, y en todas las síntesis subsiguientes, se secó mediante pulverización, se almacenó a 125°C y se molió un poco antes del uso. Los contenidos del reactor se agitaron mientras se añadieron 21,0 g (0,13 moles) de C₂F₅COF (aproximadamente 95,0 por ciento de pureza) al reactor cerrado herméticamente. El reactor y sus contenidos se calentaron entonces, y, cuando se hubo alcanzado una temperatura de 70°C, se añadió una mezcla de 147,3 g (0,98 moles) de CF₂=CFCF₃ (hexafluoropropileno) y de 163,3 g (0,98 moles) de C₂F₅COF durante un período de tiempo de 3,0 horas. Durante la adición de la mezcla de hexafluoropropileno y de C₂F₅COF, la presión se mantuvo a menos de 1000 kPa (7500 torr). La presión al final de la adición del hexafluoropropileno fue de 306,641 kPa (2300 torr) y no cambió durante el período de mantenimiento de 45 minutos. Se dejó que los contenidos del reactor se enfriaran, y se destilaron en un plato para obtener 307,1 g que contiene 90,6% de 1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-trifluorometil-pentan-3-ona y 0,37% de C₆F₁₂ (dímero de hexafluoropropileno), según se determina mediante cromatografía de gases. La cetona fluorada bruta se lavó con agua, se destiló y se secó poniéndola en contacto con gel de sílice para proporcionar una cetona fluorada fraccionada de 99% de pureza y que contiene 0,4% de dímeros de hexafluoropropileno.

25

Ejemplo 1A

Una cetona fluorada fraccionada, obtenida según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se purificó de los dímeros usando el siguiente procedimiento. Se añadieron 61 g de ácido acético, 1,7 g de permanganato potásico y 301 g de la 1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-trifluorometil-pentan-3-ona fraccionada anteriormente descrita en un reactor Parr de 600 ml seco y limpio, equipado con un agitador, con un calentador y con un termopar. El reactor se cerró herméticamente y se calentó hasta 60°C, mientras se agitaba, alcanzando una presión de 186,651 kPa (1400 torr). Después de 75 minutos de agitación a 60°C, se tomó una muestra líquida usando un tubo de inmersión, la muestra se dividió en fases, y la fase inferior se lavó con agua. La muestra se analizó usando glc, y mostró cantidades indetectables de dímeros de hexafluoropropileno, y cantidades pequeñas de trímeros de hexafluoropropileno. Se tomó una segunda muestra 60 minutos después, y se trató de forma similar. El análisis mediante glc de la segunda muestra no mostró dímeros ni trímeros detectables. La reacción se detuvo después de 3,5 horas, y la cetona purificada se separó de la fase del ácido acético, y la fase inferior se lavó dos veces con agua. Se recogieron 261 g de la cetona, que tiene una pureza mayor que 99,6% mediante glc, y que no contiene dímeros o trímeros de hexafluoropropileno detectables.

40

Ejemplo 1B

El siguiente ejemplo se llevó a cabo para demostrar el uso de KMnO₄/ácido acético para purificar C₂F₅COCF (CF₃)₂, obtenida según las enseñanzas expuestas en el Ejemplo 1, que contenía una concentración elevada (alrededor de 5%) de dímeros de hexafluoropropileno.

45

Se añadieron 60 g de ácido acético, 30 g de permanganato de potasio y 286 g de la cetona fluorada, C₂F₅COCF (CF₃)₂ (pureza de 94%, que contiene alrededor de 5,2% de dímeros de hexafluoropropileno), en un reactor Parr de 600 ml limpio y seco, equipado con un agitador, con un calentador y con un termopar. Los contenidos del reactor se mantuvieron a 60°C durante 25 horas para asegurarse de que todos los dímeros se habían oxidado. Mientras se mantiene a 60°C, la presión del reactor continuó elevándose hasta que se alcanzó una presión final de 586,618 kPa (4400 torr). La cetona fluorada se destiló del ácido acético, se recogieron 255 g, y la cetona destilada se lavó dos veces con agua. Finalmente, se recogieron 242 g de la cetona, que tiene una pureza mayor que 99,1% sin dímeros o trímeros de hexafluoropropileno detectables (mediante glc).

55

Ejemplo 1C

El siguiente ejemplo se llevó a cabo para demostrar el uso de KMnO₄/ácido acético para purificar C₂F₅COCF (CF₃)₂, obtenida según las enseñanzas expuestas en el Ejemplo 1, que contenía una concentración elevada (alrededor de 20%) de dímeros de hexafluoropropileno.

60

Se equipó a un matraz de fondo redondo de tres bocas, de dos litros, con un agitador de aire superior, con un condensador de agua y con un embudo de adición. Se colocaron en el matraz 360 g de acetona y 78 g (0,49 moles) de permanganato potásico, y los contenidos se enfriaron hasta alrededor de 18°C. Se añadieron lentamente y gota a gota, a los contenidos enfriados, 357 g (0,90 moles) de C₂F₅COCF(CF₃)₂ (pureza de 80%, y que contiene alrededor de 20% de dímeros de hexafluoropropileno, obtenida según el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1). Después de terminar la adición, la disolución resultante se agitó durante alrededor de dos horas a temperatura ambiente. Se añadió una pequeña cantidad (alrededor de 10 ml) de agua, seguido de la adición de suficiente disolución de bisulfito sódico

65

ES 2 230 125 T3

saturada acuosa para decolorar completamente la disolución de acetona y disolver el precipitado marrón de dióxido de manganeso. Se añadió agua adicional para dar una separación limpia de fases, y la fase inferior se separó y se lavó nuevamente con un volumen igual de agua para dar 138 g de producto. Este producto se combinó con el producto de un experimento previo (198 g), y el producto combinado, que aún contenía acetona, se trató con 80 ml de ácido sulfúrico concentrado mediante adición del ácido a través de la parte superior del condensador enfriado con agua al producto contenido en un matraz de fondo redondo enfriado con un baño de agua. La cetona se destiló entonces de la mezcla de producto combinado/ácido sulfúrico, como un azeótropo con la acetona residual. El destilado resultante contenía dos fases que se separaron, y la fase inferior se lavó nuevamente con agua desionizada para proporcionar 138 g $C_2F_5COCF(CF_3)_2$ con una pureza de 99,7% y que no contenía dímeros de hexafluoropropileno ni acetona, según se determina mediante glc.

Ejemplo 2

$(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ - 1,1,1,2,4,5,5,5,6,6,6-octafluoro-2,4-bis(trifluorometil)pentan-3-ona

Se cargaron 8,1 g (0,14 moles) de fluoruro potásico anhidro, 216 g (0,50 moles) de perfluoro(isobutirato de isobutirilo) y 200 gramos de diglima anhidra a un reactor Parr a presión, de 600 ml, limpio y seco. Después de enfriar el reactor hasta $< 0^\circ C$ a la mezcla resultante se le añadió 165 g (1,10 moles) de hexafluoropropileno. Se dejó que los contenidos en el reactor reaccionaran toda la noche a $70^\circ C$ con agitación; después se dejó que el reactor se enfriara, y el exceso de presión en el reactor se purgó a la atmósfera. Los contenidos del reactor se dividieron entonces en fases para obtener 362,5 g de la fase inferior. La fase inferior se retuvo y se mezcló con fases inferiores guardadas de reacciones análogas previas. Se añadieron 8 g (0,1 moles) de fluoruro potásico anhidro y 50 g de fluoruro potásico anhidro y 50 g de diglima anhidra a 604 g de las fases inferiores acumuladas que contienen 22% de fluoruro de perfluoroisobutirilo y 197 g (1,31 moles) de hexafluoropropileno, y se dejó que la mezcla resultante reaccionara en el reactor Parr de la misma manera que antes. Esta vez se obtuvieron 847 g de la fase inferior, que contiene 54,4% de material deseado y solamente 5,7% de fluoruro de perfluoroisobutirilo. La fase inferior se lavó entonces con agua, se secó con sulfato magnésico anhidro y se destiló de forma fraccionada para dar 359 g de 1,1,1,2,4,5,5,5,6,6,6-octafluoro-2,4-bis(trifluorometil)pentan-3-ona que tiene 95,2% de pureza, según se determina mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas ("gcms") (rendimiento teórico de 47%), y que tiene un punto de ebullición de $73^\circ C$.

Ejemplo 3

65% de $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$, 35% de $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ - una mezcla de compuestos procedentes de los Ejemplos 2 y 7, respectivamente

Ejemplo 4

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2C(O)CF_3$ - 1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-hexadecafluorooctan-2-ona

Se convirtieron 1052 ml de acetato de 2-octilo al éster perfluorado vía fluoración directa como se describe en la Patente U.S. n° 5.488.142 (Fall *et al.*). El éster perfluorado resultante se trató con metanol para convertirlo al hemicetal para permitir la destilación del disolvente de la reacción. Se añadieron lentamente 1272 g del hemicetal resultante a 1200 ml de ácido sulfúrico concentrado, y la mezcla de reacción resultante se refraccionó para producir 1554,3 g de 1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-hexadecafluorooctan-2-ona, que tiene un punto de ebullición de $97^\circ C$, y que tiene una pureza de 98,4%, según se mide mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Ejemplo 5

$CF_3C(O)CF(CF_3)_2$ - 1,1,1,3,4,4,4-heptafluoro-3-trifluorometilbutan-2-ona

Se calentó una mezcla que consta de 421 g de anhídrido trifluoroacético, 319,5 g de diglima anhidra, 131 g de fluoruro potásico anhidro y 315 g de hexafluoropropileno en una vasija a presión HASTELLOYSTM (Haynes, Inc., Kokomo, IN) de 3 litros a presión autógena, a $50^\circ C$, durante 16 horas. El producto gaseoso se destiló de forma fraccionada para dar 319,1 g de 1,1,1,3,4,4,4-heptafluoro-3-trifluorometilbutan-2-ona que tiene un punto de ebullición de $25^\circ C$. La pureza fue de 99,6% según se determina mediante cromatografía de gases. La estructura se verificó usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Ejemplo 6

$HCF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ - 1,1,1,2,4,4,5,5-octafluoro-2-trifluorometilpentan-3-ona

Se cargaron 315 g (1,07 moles) de dicromato potásico y 442 g de agua en un matraz de fondo redondo de tres bocas, de un litro, equipado con un agitador superior, con un condensador y con un embudo de adición. A esta mezcla se cargaron 212 g de ácido sulfúrico concentrado, en porciones, de forma que la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó $54^\circ C$ al final de la adición del ácido. La mezcla de reacción se calentó entonces hasta $88^\circ C$, y se añadieron lentamente, gota a gota, 141,2 g (1,07 moles) de tetrafluoropropanol, lo que calentó a los contenidos hasta $102^\circ C$ durante el transcurso de la adición. Después de la adición, la temperatura de la reacción se mantuvo a $102^\circ C$ durante dos horas. La disolución acuosa resultante se separó entonces en dos porciones, y cada porción se extrajo dos veces

ES 2 230 125 T3

con alrededor de 170 g de éter dietílico. Las dos porciones acuosas se recombinaron, y entonces se llevó a cabo una extracción final de toda la disolución acuosa usando 205 g de éter dietílico. Las porciones de la disolución de éter se combinaron, y las porciones combinadas se neutralizaron entonces y se extrajeron mediante agitación vigorosa con 100 g de hidróxido potásico acuoso al 40%. La capa etérea se desechó, y el agua se eliminó de la capa acuosa de color azul oscuro calentando a 50-60°C en un aspirador a vacío hasta casi sequedad. Se añadió hexano, y se separó por destilación para eliminar azeotrópicamente el último residuo de agua de la sal de cromo. Se añadieron a la mezcla alrededor de 700 ml de alcohol desnaturalizado, y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante dos horas con agitación. Las sales de cromo residuales se eliminaron de la disolución alcohólica vía filtración, y el filtrado amarillo claro se evaporó hasta sequedad. Este residuo del filtrado se trató entonces cuidadosamente con ácido sulfúrico concentrado, y el ácido resultante se eliminó por destilación del ácido sulfúrico. Se recuperaron 127 g del ácido, $\text{HC}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$, que tiene un punto de ebullición de 132-134°C.

Todo el producto ácido recuperado se trató con 264 g (1,35 moles) de benzotricloruro, y la mezcla resultante se calentó hasta 70°C durante 19 horas. Algo del producto de cloruro de ácido deseado, $\text{HC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, destiló de la mezcla de reacción durante este tiempo, y se recogió en un colector enfriado con agua con hielo. Los contenidos del colector se combinaron con la mezcla de reacción y se destilaron para producir 70 g de cloruro de ácido que tiene una pureza de 95%, según se determina mediante glc, y que tiene un estiramiento (C=O) de 1795 cm^{-1} , según se determina mediante espectroscopía infrarroja. Este producto se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

A fin de convertir el cloruro de carbonilo a fluoruro de carbonilo, se añadieron gota a gota 65 g (0,375 moles) de $\text{HC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ a 60 g de fluoruro sódico anhidro (seco a 125°C durante 1 hora) en 150 ml de sulfolano anhidro a 60°C, recientemente destilado. Durante esta adición gota a gota, el producto de fluoruro de ácido deseado destiló de la mezcla de reacción y se recogió usando un condensador enfriado con hielo seco. Después del final de la adición, el matraz se calentó hasta 70°C durante una hora para completar la eliminación del fluoruro de ácido, dando como resultado la recuperación de 35 g de $\text{HC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{F}$ que tiene una pureza mayor que 99%, según se determina mediante glc.

El producto cetónico final, 1,1,1,2,4,4,5,5-octafluoro-2-trifluorometilpentan-3-ona, se preparó mediante adición de hexafluoropropileno, catalizada por fluoruro, a $\text{HC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{F}$ usando esencialmente el mismo procedimiento como se describe por R. D. Smith *et al.* en *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4285 (1962). El producto cetónico fluorado resultante tuvo un punto de ebullición de 70-71°C.

Ejemplo 7

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ - 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-undecafluoro-2-trifluorometilhexan-3-ona

Se añadieron 5,8 g (0,10 moles) de fluoruro potásico anhidro y 108 g de diglima anhidra a un reactor Parr de 600 ml limpio y seco, equipado con un agitador, con un calentador y con un termopar. Los contenidos del reactor se agitaron y se enfriaron con hielo seco mientras se añadían 232,5 g (1,02 moles) de n- $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$ (pureza de aproximadamente 95,0 por ciento) al reactor cerrado herméticamente. El reactor y sus contenidos se calentaron entonces y, cuando se hubo alcanzado una temperatura de 72°C, se añadieron 141 g (0,94 moles) de $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (hexafluoropropileno) a una presión de 686,610 kPa (5150 torr) durante un período de tiempo de 3,25 horas. Durante la adición del hexafluoropropileno, la temperatura del reactor se incrementó lentamente hasta 85°C mientras se mantenía la presión a menos de 719,940 kPa (5400 torr). La presión al final de la adición de hexafluoropropileno fue 373,303 kPa (2800 torr) y no cambió durante un período de mantenimiento de 4 horas adicional. La fase inferior se destiló de forma fraccionada para dar 243,5 gramos de 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-undecafluoro-2-trifluorometilhexan-3-ona, que tiene un punto de ebullición de 72,5°C y una pureza de 99,9% según se determina mediante cromatografía de gases. La estructura se confirmó mediante gcms.

Ejemplo 8

$(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$ - 1-cloro-1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-trifluorometil-butan-2-ona

Se cargaron 53,5 g (0,92 moles) de fluoruro potásico anhidro, 150 g de diglima anhidra y 150 g de anhídrido clorodifluoroacético en un reactor a presión Parr de 600 ml limpio y seco. Con el reactor ajustado a 80°C y 733,273 kPa (5500 torr), se cargaron 123 g (0,820 moles) de hexafluoropropileno durante un período de 3 horas a una presión de tanque que no supera 933,256 kPa (7000 torr). Después de la reacción durante media hora a 80°C, se dejó que los contenidos del reactor se enfriaran y se destilaron para obtener 180,6 g de material bruto. Con la destilación fraccionada, con el tratamiento con ácido acético/ KMnO_4 y con el refraccionamiento del material bruto, se obtuvieron 46,1 g (26% de rendimiento teórico) de $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$, un líquido incoloro claro, que tiene una pureza de 98,8% según se determina mediante cromatografía de gases.

Ejemplo 9

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ - 1,1,1,2,2,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluorohexan-3-ona

Se fluoraron 545 g de acetato de 3-hexilo usando esencialmente el mismo procedimiento como se describe en la Patente U.S. n° 5.488.142 (Fall *et al.*). Entonces 1031 g del éster perfluorado resultante se convirtieron a la cetona,

ES 2 230 125 T3

usando esencialmente el mismo procedimiento como se describe en el Ejemplo 13 (es decir, para la preparación de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$). La cetona bruta se destiló de forma fraccionada a partir del ácido sulfúrico concentrado para dar 90 g de 1,1,1,2,2,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluorohexan-3-ona, que tiene un punto de ebullición de 50°C, y que tiene una pureza de 98,7% según se determina mediante gcms.

5

Ejemplo 10

$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ - 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentan-2,4-diona

10 Esta dicetona está disponible de Sigma Aldrich Chemical Co.

Ejemplo 11

$(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ - 1,1,1,2,5,6,6,6-octafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hexan-3,4-diona

15

El oxalato de perfluorodibutilo se preparó a partir de la fluoración directa de oxalato de dibutilo usando esencialmente el mismo procedimiento como se describe en la Patente U.S. n° 5.488.142 (Fall *et al.*). Se calentó una mezcla de 1002 g de oxalato de perfluorodibutilo, 1008 g de diglima anhidra, 40,4 g de fluoruro potásico anhidro y 806 g de hexafluoropropileno en una vasija a presión HASTELLOY™ de 3 litros a presión autógena con agitación durante 16 horas a 50°C. El producto de reacción resultante se fraccionó para producir 1,1,1,2,5,6,6,6-octafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hexan-3,4-diona, que tiene un punto de ebullición de 92°C, y que tiene una pureza de 93,4% según se mide mediante cromatografía de gases y mediante espectroscopía de masas.

20

Ejemplo 12

25

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ - 1,1,1,2,2,3,3,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoroheptan-4-ona

30

Esta cetona lineal se puede preparar usando esencialmente el mismo procedimiento como se describe en la Patente U.S. n° 4.136.121 (Martini *et al.*), por ejemplo, haciendo reaccionar $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-\text{K}^+$ con $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ en tetraetilenglicol-dimetil-éter durante alrededor de 60 horas a una temperatura de alrededor de 100°C.

Ejemplo 13

$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$ - 1,1,1,3,3,4,4,4-octafluorobutan-2-ona

35

Se fluoraron 1341 g de acetato de *sec*-butilo usando esencialmente el mismo procedimiento como se describe en la Patente U.S. n° 5.488.142 (Fall *et al.*). El éster perfluorado resultante (688 g) se aisló de la mezcla de reacción mediante fraccionamiento. El éster se descompuso entonces según el método descrito por Moore en la Patente U.S. n° 5.466.877, en la que el éster se añadió gota a gota a un matraz de 3 bocas, de 1 litro, equipado con un agitador magnético, con un condensador de hielo seco y con una sonda de temperatura, que contiene 0,5 ml de piridina. La temperatura de la cazuela se mantuvo a alrededor de -10°C, durante cuyo tiempo sucedió la conversión a la cetona. El producto cetónico gaseoso se fraccionó para dar 435 g de 1,1,1,3,3,4,4,4-octafluoro-butan-2-ona, que tiene un punto de ebullición de 0°C, con una pureza de 99,7% según se determina mediante cromatografía de gases y mediante espectroscopía de masas.

40

Ejemplo 14

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ - 1,1,2,2,4,5,5,5-octafluoro-1-trifluorometoxi-4-trifluorometilpentan-3-ona

50

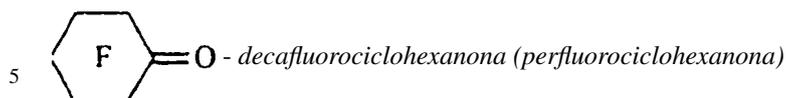
Se añadieron 11,6 g (0,20 moles) de fluoruro potásico anhidro y 113,5 g de diglima anhidra en un reactor Parr de 600 ml limpio y seco. Los contenidos del reactor se agitaron y se enfriaron con hielo seco, después se añadieron 230 g (0,96 moles) de $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (pureza de aproximadamente 97 por ciento) al reactor cerrado herméticamente, usando vacío aislado. Con el reactor a 80°C y una presión de 653,279 kPa (4900 torr), se añadieron gradualmente 154 g (1,03 moles) de $\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_3$ durante un período de tiempo de 3 horas y media. Después de un tiempo de mantenimiento de la reacción de una hora, el producto se recuperó de la mezcla de reacción mediante destilación y división en fases antes del fraccionamiento para dar 100 g de 1,1,2,2,4,5,5,5-octafluoro-1-trifluorometoxi-4-trifluorometilpentan-3-ona, que tiene un punto de ebullición de 77°C y una pureza de 99,8% según se determina mediante cromatografía de gases. La estructura se confirmó mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas.

60

65

ES 2 230 125 T3

Ejemplo 15



10 Se convirtieron 2500 ml de acetato de ciclohexilo al éster perfluorado vía la fluoración directa usando 1,1,2-triclorotrifluoroetano como el medio de reacción, como se describe en la Patente U.S. n° 5.399.718 (Costello *et al.*). Se añadió metanol a la mezcla de reacción para convertir el éster perfluorado al hemicetal correspondiente. La mezcla se fraccionó entonces para aislar el hemicetal del 1,1,2-triclorotrifluoroetano. Se añadieron lentamente 1686 g del hemicetal purificado a 1800 ml de ácido sulfúrico concentrado, y se refraccionó para dar 1054 g de decafluorociclohexanona que tiene un punto de ebullición de 53°C y que tiene una pureza mayor que 95% según se determina mediante cromatografía de gases (rendimiento de 55,7%). La estructura se confirmó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Ejemplo 16

20 $CF_3CF_2CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ - 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-trifluorometilheptan-3-ona

25 Se calentó una mezcla que consiste en 775 g de fluoruro de perfluoropentanoilo, 800 g de diglima anhidra, 13,1 g de fluoruro potásico, 17,8 g de bifluoruro potásico anhidro y 775 g de hexafluoropropileno en una vasija a presión de acero inoxidable, de 3 litros, en presión autógena a 50°C durante 16 horas. El producto se destiló de forma fraccionada para dar 413 g de 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-trifluorometil-heptan-3-ona, que tiene un punto de ebullición de 97°C y una pureza de 99,0% según se determina mediante cromatografía de gases y mediante espectroscopía de masas.

Ejemplo comparativo C1

30 CF_2ClBr - bromoclorodifluorometano

Este producto, comercialmente conocido como agente extintor de incendios HALON™ 1211, se dejó de fabricar comercialmente el 1 de Enero de 1994 en los países firmantes del Protocolo de Montreal.

Ejemplo comparativo C2

35 CF_3I - yodotrifluorometano

Este compuesto está disponible como agente extintor de incendios TRIODIDE™ de Pacific Scientific, Carpinteria, CA.

Ejemplo comparativo C3

40 $CF_3CH_2CF_3$ - 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano

45 Este compuesto está disponible como agente extintor de incendios FE-36™ de E. I. duPont de Nemours & Co., Wilmington, DE.

Ejemplo comparativo C4

50 Esta mezcla es una mezcla 80/20 de CF_3CHCl_2 (HCFC-123 ó 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano - disponible de Sigma Aldrich Chemical Co.) y CF_4 (tetrafluorometano - disponible de Sigma Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI).

Ejemplo comparativo C5

55 CF_3CFHCF_3 - 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano

Este compuesto está disponible como agente extintor de incendios FM-200™ de Great Lakes Chemical, West Lafayette, IN.

Ejemplo comparativo C6

60 $CF_3CF_2CF_3$ - perfluoro-n-propano

65 Este compuesto está disponible como agente extintor de incendios 3M™ CEA-308 de 3M Company, St. Paul, MN.

ES 2 230 125 T3

Ejemplo comparativo C7

$CF_3(CF_2)_2CF_3$ - *perfluoro-n-butano*

5 Este compuesto está disponible como agente extintor de incendios 3M™ CEA-410 de 3M Company.

Ejemplo comparativo C8

$CF_3(CF_2)_4CF_3$ - *perfluoro-n-hexano*

10 Este compuesto está disponible como agente extintor de incendios 3M™ CEA-614 de 3M Company.

Ejemplo comparativo C9

15 $CF_3CF(OCH_3)CF(CF_3)_2$ - *1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-3-trifluorometil-2-metoxibutano*

Se cargaron 12,8 g (0,22 moles) de fluoruro potásico anhidro, 106 g de diglima anhidra, 4 g de cloruro de metil-trialquil (C_8-C_{10})amonio (ADOGENTM 464, disponible de Aldrich Chemical Company), 53,2 g (0,20 moles) de $CF_3C(O)CF(CF_3)_2$ (la cetona perfluorada se preparó como se describe en el Ejemplo 13) y 33,9 g (0,72 moles) de sulfato de dimetilo a un matraz de fondo redondo de un litro, equipado con un agitador por la parte superior, con un condensador y con un embudo de adición. La mezcla resultante se dejó reaccionar a 40°C durante aproximadamente 24 horas. Seguidamente se añadieron aproximadamente 25 g de una disolución de hidróxido potásico acuosa al 50% a la mezcla de reacción, seguido de 200 ml de agua. El producto bruto resultante se destiló azeotrópicamente de la mezcla de reacción. La fase inferior del destilado resultante se separó de la fase superior, se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico anhidro y se destiló (punto de ebullición de 82-83°C; rendimiento de 45 g). La identidad del producto, 2-metoxi-perfluoro(3-metilbutano), se confirmó mediante gcms y FTIR.

Ejemplo comparativo C10

30 $C_4F_9OCH_3$ - *perfluorobutilmetiléter*

Este compuesto está disponible de 3M Company St. Paul, MN como fluido de ingeniería NOVEC™ HFE-7100, que es una mezcla isómera de aproximadamente 60% de $(CF_3)_2CFCF_2OCH_3$ y aproximadamente 40% de $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$.

Ejemplo comparativo C11

$CF_3CF_2CF_2OCH_3$ - *1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-metoxipropano*

40 Se equipó a un matraz de fondo redondo encamisado, de un litro, con un agitador por la parte superior, con un condensador de dióxido de carbono sólido/acetona, y con un embudo de adición. El matraz se cargó con 85 g (1,46 moles) de fluoruro potásico anhidro y con 375 g de diglima anhidra, y el matraz y sus contenidos se enfriaron entonces hasta alrededor de -20°C usando un sistema de refrigeración recirculante. Posteriormente se añadieron 196 g (1,18 moles) de C_2F_5COF al matraz durante un período de alrededor de una hora. El matraz se calentó entonces hasta alrededor de 24°C, y seguidamente se añadieron gota a gota 184,3 g (1,46 moles) de sulfato de dimetilo vía el embudo de adición, durante un período de 45 minutos. La mezcla resultante se agitó entonces a temperatura ambiente toda la noche. Seguidamente se añadieron gota a gota un total de 318 ml de agua a la mezcla. La mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo de un litro, y el producto etéreo resultante se destiló de forma azeotrópica. La fase inferior con el producto deseado, del destilado resultante, se separó de la fase acuosa superior, se lavó una vez con agua fría y se destiló subsiguientemente para dar 180 g de producto (p.e. 36°C; pureza > 99,9% mediante glc). La identidad del producto, $CF_3(CF_2)_2OCH_3$, se confirmó mediante gcms y mediante RMN de 1H y ^{19}F .

Ejemplo comparativo C12

55 $(CF_3)_2CFC(O)CH_3$ - *3,4,4,4-tetrafluoro-3-trifluorometilbutan-2-ona*

Se cargaron 3,5 g (0,060 moles) de fluoruro potásico anhidro y 110 g de diglima anhidra a un reactor a presión Parr de 600 ml limpio y seco. Los contenidos en el reactor se agitaron y se enfriaron hasta menos de 0°C, y se cargaron desde un cilindro 25,0 g (0,403 moles) de fluoruro de acetilo, $CH_3C(O)F$. El reactor y sus contenidos se calentaron entonces hasta 70°C, seguidamente se cargaron 80,1 g (0,534 moles) de hexafluoropropileno durante un período de 6 horas a una presión del tanque que no supera los 479,960 kPa (3600 torr) y preferentemente menos de 431,964 kPa (3240 torr). Después de que se permitió que la reacción transcurriera toda la noche a 70°C, se dejó enfriar a los contenidos del reactor y entonces se destilaron para obtener 85 g de material que contenía 59% de producto deseado. Con la destilación fraccionada se obtuvieron 24,0 g (28% del teórico) de 3,4,4,4-tetrafluoro-3-trifluorometilbutan-2-ona, un líquido incoloro claro que hierve a 56°C y que tiene una pureza de 97,8% según se determina mediante cromatografía de gases y mediante espectroscopía de masas.

ES 2 230 125 T3

Ejemplo comparativo C13

$CF_3CF_2CF_2CF_2C(O)CH_3$ - *perfluorobutilmetilcetona* - disponible de Fluorochem USA (Catálogo 00/01, número de catálogo 6819), West Columbia, SC

5

Métodos de ensayo

Ensayo del Quemador de Micro-Copa

10 El Ensayo del Quemador de Micro-Copa es un ensayo de laboratorio que mide la capacidad extintora de un agente basándose en la cantidad de agente requerida para extinguir un incendio en las siguientes condiciones de ensayo. El Ensayo del Quemador de Micro-Copa utiliza un quemador de llama, de difusión laminar, de tubo concéntrico de cuarzo (quemador de micro-copa, de diseño similar al aparato de copa descrito anteriormente), alineado verticalmente con todos los caudales hacia arriba. Un combustible, típicamente propano, excepto que se especifique de otro modo, fluye a 10,0 sccm (centímetros cúbicos estándares por minuto) a través de un tubo de cuarzo de I.D. de 5 mm que está centrado en una chimenea de cuarzo de I.D. de 15 mm. La chimenea se extiende 4,5 cm por encima del tubo interior. El aire fluye a través de la región anular entre el tubo interno y la chimenea, a 1000 sccm. Antes de la adición de la composición extintora, se mantiene una llama visualmente estable sobre la parte superior del tubo interno, y los productos resultantes de la combustión fluyen a través de la chimenea. Se introduce una composición extintora a evaluar en la corriente de aire, aguas arriba del quemador. Las composiciones líquidas se introducen mediante una bomba de jeringa (que se calibra a 1%), y se volatilizan en un colector calentado. Las composiciones gaseosas se introducen vía un controlador del caudal másico a la corriente de aire, aguas arriba del quemador. Para consistencia, la mezcla de composición gaseosa con aire se hace fluir entonces a través del colector calentado antes de su introducción al quemador de llama. Todos los caudales de gas se mantienen mediante controladores electrónicos de caudal másico, que se calibran a 2%. El combustible se incendia para producir una llama, y se deja que se queme durante 90 segundos. Después de 90 segundos, se introduce un caudal específico de la composición, y se registra el tiempo requerido para que se extinga la llama. Las concentraciones extintoras dadas son el % de volumen registrado de composición extintora en aire requerida para extinguir la llama en un tiempo medio de 30 segundos o menos.

30

Cálculo de la relación de masas

El ensayo del quemador de copa mencionado anteriormente mide el comportamiento de una composición extintora determinando el porcentaje mínimo de volumen de la composición en aire requerido para extinguir un incendio de ensayo. Sin embargo, a menudo es deseable comparar directamente el comportamiento frente al fuego de una composición extintora experimental (por ejemplo, una cetona fluorada) frente al comportamiento de una composición extintora del estado de la técnica, tal como el agente extintor de incendios HALON™ 1211 (CF₂ClBr, un bromocloro-fluorocarbono). Una forma de realizar tal comparación es derivar la relación de masas de la composición experimental a agente extintor de incendios HALON™ 1211 a partir de los porcentajes de volumen de cada composición requeridos para la extinción. La relación de masas se puede calcular dividiendo el porcentaje en volumen extintor de la composición experimental entre el porcentaje en volumen extintor del agente HALON™ 1211, y multiplicando el cociente resultante (que, según la ley de gases ideales, también representa la relación de porcentajes en moles) tantas veces por el peso molecular medio ponderal de la composición experimental dividido entre el peso molecular del agente HALON™ 1211 (165 g/moles).

45

Ensayo

Ejemplos 1-16 y Ejemplos comparativos C1-C13

50 En el Ejemplo Comparativo C1, la concentración extintora (% en volumen en aire) del agente extintor HALON™ 1211 se determinó usando un Ensayo del Quemador de Micro-Copa.

En los Ejemplos 1-16, también se determinó la concentración extintora de varias cetonas perfluoradas usando el Ensayo del Quemador de Micro-Copa. Entonces se calculó la relación de masas, comparada con el agente extintor de incendios HALON™ 1211, usando el cálculo de la relación de masas.

55

En los Ejemplos Comparativos C2-C11, se evaluaron diversas composiciones extintoras fluoradas conocidas en la técnica (hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos, hidroclofluorocarbonos, hidrofluoroéteres y yodofluorocarbonos) para determinar su concentración extintora, y subsiguientemente se calcularon sus relaciones de masas con respecto al agente HALON™ 1211.

60

En los Ejemplos Comparativos C12-C13, se evaluaron dos cetonas fluoradas, conteniendo cada una tres átomos de hidrógeno en la cadena principal de carbono, para determinar su concentración extintora y su relación de masas con respecto al agente HALON™ 1211.

65

Los resultados de estas evaluaciones se muestran en la Tabla 1 y se presentan en orden ascendente de "relación de masas a HALON™ 1211", que representa el parámetro de comportamiento comparativo del agente extintor limpio más significativo.

ES 2 230 125 T3

TABLA 1

Ej.	Composición extintora	Peso molecular	Punto de ebullición (°C)	Conc. extint. (% en vol.)	Relación de masas con respecto a HALON™1211
C1	CF ₂ ClBr (HALON™ 1211)	165	-3	3,6	1,00
1	CF ₃ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	316	47	3,5	1,86
2	(CF ₃) ₂ CFC(O)CF(CF ₃) ₂	366	71-72	3,3	2,03
3	Relación de 65/35 (en peso) de (CF ₃) ₂ CFC(O)CF(CF ₃) ₂ (Ej. 2) y CF ₃ CF ₂ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂ (Ej. 7)	366	71-75	3,4	2,09
4	CF ₃ (CF ₂) ₅ C(O)CF ₃	416	97	3,1	2,17
5	CF ₃ C(O)CF(CF ₃) ₂	266	24	4,9	2,19
6	HCF ₂ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	298	70-71	4,4	2,20
7	CF ₃ (CF ₂) ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	366	73-75	3,6	2,21
8	(CF ₃) ₂ CFC(O)CF ₂ Cl	282,5	56	4,7	2,23
9	CF ₃ CF ₂ C(O)CF ₂ CF ₂ CF ₃	316	52	4,5	2,39
10	CF ₃ C(O)CH ₂ C(O)CF ₃	208	70-71	7,3	2,55
11	(CF ₃) ₂ CFC(O)C(O)CF(CF ₃) ₂	382	98	4,0	2,57
12	CF ₃ CF ₂ CF ₂ C(O)CF ₂ CF ₂ CF ₃	366	75	4,3	2,64
13	CF ₃ C(O)CF ₂ CF ₃	216	0	7,4	2,68
14	CF ₃ OCF ₂ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	382	77	4,3	2,76
15	perfluorociclohexanona	278	53	6,0	2,80
16	CF ₃ (CF ₂) ₃ C(O)CF(CF ₃) ₂	416	97	4,3	3,00
C2	CF ₃ I	196	-23	3,5	1,14
C3	CF ₃ CH ₂ CF ₃	152	-1	6,3	1,61
C4	CF ₃ CHCl ₂ (80%) + CF ₄ (20%)	165	-4	6,7	1,87
C5	CF ₃ CHF ₂ CF ₃	170	-16	6,6	1,90

65

ES 2 230 125 T3

5	C6	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$	188	-37	6,5	2,05
	C7	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	238	-2	5,3	2,12
	C8	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	338	56	4,0	2,27
	C9	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	300	72-73	4,5	2,27
10	C10	$\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$	250	61	6,1	2,52
	C11	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_3$	200	34	7,5	2,52
	C12	$(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CH}_3$	212	53-55	6,8	2,42
15	C13	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	262	87	6,3	2,77

20 Los datos en la Tabla 1 muestran que las concentraciones extintoras y las relaciones de masas de las cetonas perfluoradas de esta invención (véanse los Ejemplos 1-16) generalmente muestran un buen comportamiento como composiciones extintoras cuando se comparan con las composiciones extintoras de agentes limpios que se evalúan como sustitutos del agente extintor de incendios HALON™ (véanse los Ejemplos Comparativos C2-C11).

25 Los datos también demuestran un comportamiento extintor de incendios generalmente superior de las perfluorocetonas cuando se comparan con las cetonas parcialmente fluoradas con aproximadamente el mismo número de carbonos. Por ejemplo, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ (Ej. 4) y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (Ej. 5), en la que la cetona tiene un grupo trifluorometilo en un lado del grupo carbonilo, y tiene un grupo alquilo perfluorado de 3 ó 6 carbonos en el otro lado, muestran ambas un valor de “relación de masas a HALON™ 1211” (2,17 y 2,19, respectivamente) más bajo que el que tienen $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CH}_3$ (Ej. Comp. C12) o $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (Ej. Comp. C13), que mostraron valores de “relación de masas a HALON™ 1211” de 2,42 y 2,77, respectivamente, cuando la cetona tiene un metilo no fluorado en un lado del grupo carbonilo y un grupo alquilo perfluorado (lineal o ramificado) de 4 carbonos en el otro lado. También, la $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ perfluorada (Ej. 1) muestra un valor de “relación de masas a HALON™ 1211” más bajo que el del análogo monohidrogenado, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (Ej. 6) (1,86 comparado con 2,20), aunque la monohidridocetona se comportó ligeramente mejor que las trihidridocetonas (Ej. Comp. C12 y C13).

35 Ejemplos 17-18

40 Estos dos ejemplos se realizaron para ilustrar el comportamiento frente al fuego de una cetona fluorada de esta invención, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (la cetona fluorada según se prepara en el Ejemplo 1), usando un ensayo de chorro a escala completa de supresión manual para un agente extintor limpio.

45 Para cada ejemplo, se usó un extintor de mano estándar y disponible en el mercado Amerex 131b HALON™ 1211 para introducir la composición extintora en el incendio. El extintor estaba equipado con una manguera de caucho de 1,3 cm de diámetro nominal, con una boquilla para el agente de extinción limpio unida al extremo. En cada caso, la composición estaba a sobrepresión mediante el uso de nitrógeno seco a 900-1040 kPa. La única modificación en el aparato extintor estándar fue que el orificio de la boquilla usado tuvo un diámetro (0,70 cm) ligeramente mayor que el que tuvo el orificio de la boquilla estándar (0,60 cm).

50 Ambos ensayos de extinción de incendios se realizaron siguiendo esencialmente los mismos procedimientos y condiciones de ensayo como se esquematizan en el Estándar 711 de UL para los escenarios de incendios de sartenes 2B y 5B, según se realizan normalmente para la aprobación de UL en Underwriters Laboratories, Inc., Northbrook, IL. La única desviación de ese procedimiento de ensayo fue que los ensayos de incendios para estos ejemplos se realizaron en el exterior. Las sartenes del ensayo del incendio, para los incendios respectivos, tuvieron un tamaño 2,5 veces mayor que la puntuación extintora final. Por ejemplo, una puntuación extintora valorada como 2B UL requiere un bombero experto que sea capaz de extinguir un incendio de 0,46 m², una puntuación extintora valorada como 5B UL requiere una extinción de un incendio de 1,16 m², etc. Para ambos ejemplos, las sartenes específicas de UL tenían 30 cm de profundidad, en las que se introdujeron 10 cm de agua, sobre la cual se introdujo 5 cm de heptano de grado comercial como combustible, dejando una altura de 15 cm desde la superficie del combustible hasta el borde de la sartén. Se dejó que cada incendio se prequemara 60 segundos antes de que comenzara la extinción, usando un caudal del agente de 0,75-0,80 kg/s. Se registró el tiempo de descarga para la extinción del incendio, así como la cantidad de agente descargado.

60 En la Tabla 2 se presentan los resultados de estas evaluaciones.

65

ES 2 230 125 T3

TABLA 2

Ej.	Sartén de Incendio UL usada	Tiempo de precombustión (s)	¿Se extinguió? (Sí/No)	Tiempo de descarga (s)	Agente descargado (Kg)	Caudal (Kg/s)
17	UL 2B	60	SÍ	3,5	2,59	0,74
18	UL 5B	60	SÍ	3,8	2,87	0,76

Los datos en la Tabla 2 muestran que la cetona fluorada se comportó bien como un agente de chorro para extinguir incendios.

Ejemplo 19

Este ejemplo se realizó para evaluar el comportamiento frente al fuego de una cetona fluorada de esta invención, $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ (la cetona fluorada como se prepara en el Ejemplo 1), en una evaluación de inundación total para un agente extintor limpio.

Para esta evaluación, se usó un recinto de “caja” de policarbonato reforzado con acero, de 1,28 m³ (0,915 m x 0,915 m x 1,525 m), en el que se rellenó un sistema de tuberías fijo, normalmente diseñado para suministrar un agente extintor limpio gaseoso, con una composición que es líquida a temperatura ambiente, y que se descargó en la “caja” para extinguir un incendio. Usando este sistema y procedimiento modificado, la cetona fluorada líquida usada, $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$, se pudo descargar en el recinto indirectamente de la misma manera que se podría descargar un agente extintor limpio gaseoso, y de este modo se permitió que el agente líquido extinguiera un fuego obstruido situado lejos en el recinto.

En este procedimiento modificado, se rellenó un cilindro de 2000 ml Swagelok Whitey con 1000 g de $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$, y se sometió a sobrepresión con nitrógeno a 345 kPa. En el fondo del cilindro había una válvula de ángulo de acero inoxidable SS1RFA-A Swagelok Whitey de 0,6 cm, a la que se le fijó un montaje de 86,4 cm de tubería de 6,5 mm nominal, que incluye una válvula de bola de 1/4 de giro Jamesbury Clincher de 6,5 mm. La tubería se conectó a una boquilla de orificio de borde cuadrado Bete NF 0500. La boquilla Bete se instaló para la descarga horizontal desde una pared lateral de la caja equidistante de las dos paredes adyacentes del recinto, en un punto a 35 cm por debajo del techo del recinto.

El procedimiento de ensayo contra incendios seguido fue esencialmente el mismo que el descrito en el Ensayo de Calentamiento Ohmic realizado por Hughes Associates, Inc., Baltimore, MD (véase la sección A-3-6 de la Edición 2000 de la National Fire Protection Association NFPA 2001, Estándar para Sistemas Extintores de Incendios de Agentes Limpios). El tiempo de descarga fue aproximadamente de 50 segundos, y se logró una extinción del fuego obstruido usando $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ en 35 segundos desde el comienzo de la descarga del agente, indicando un buen comportamiento como un agente extintor limpio de inundación.

Serán manifiestas para el experto en la técnica diversas modificaciones y alteraciones de esta invención sin separarse del alcance y del espíritu de esta invención.

ES 2 230 125 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para extinguir un incendio, que comprende aplicar a dicho incendio al menos una composición no inflamable que comprende un compuesto cetónico fluorado que contiene hasta 2 átomos de hidrógeno, y que tiene un punto de ebullición en un intervalo de alrededor de 0°C hasta alrededor de 150°C, en una cantidad suficiente para extinguir el incendio.

10 2. El método de la reivindicación 1, en el que la cetona fluorada contiene además hasta dos átomos de halógeno seleccionados de cloro, bromo, yodo, y una mezcla de los mismos.

15 3. El método de la reivindicación 1, en el que la composición comprende además al menos un agente coextintor seleccionado de hidrofluorocarbonos, hidroclofluorocarbonos, perfluorocarbonos, perfluoropoliéteres, hidrofluoroéteres, hidrofluoropoliéteres, clorofluorocarbonos, bromofluorocarbonos, bromoclorofluorocarbonos, yodofluorocarbonos, hidrobromofluorocarbonos, hidrobromocarbonos, y mezclas de los mismos.

4. El método de la reivindicación 1, en el que la cetona fluorada tiene un total de 4 a 8 átomos de carbono.

20 5. El método de la reivindicación 1, en el que la cetona fluorada tiene un punto de ebullición de alrededor de 0°C hasta alrededor de 110°C.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la cetona fluorada tiene un punto de ebullición de alrededor de 0°C hasta alrededor de 75°C.

25 7. El método de la reivindicación 1, en el que la cetona fluorada es al menos un compuesto seleccionado de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, perfluorociclohexanona, y mezclas de los mismos.

8. El método de la reivindicación 1, en el que la cetona fluorada es $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$.

30 9. Un método para prevenir incendios o una deflagración en un área cerrada que contiene aire y que contiene materiales combustibles, que comprende introducir en dicha área una composición extintora no inflamable que comprende un compuesto cetónico fluorado que contiene hasta dos átomos de hidrógeno, que tiene opcionalmente hasta dos átomos de halógeno seleccionados de cloro, bromo, yodo y una mezcla de los mismos, y que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos encadenados que interrumpen la cadena principal de carbono de la cetona fluorada, y mantener dicha composición en una cantidad suficiente para suprimir la combustión de los materiales combustibles en el área cerrada.

40 10. El método de la reivindicación 9, en el que la composición comprende además al menos un agente coextintor seleccionado del grupo que consta de hidrofluorocarbonos, hidroclofluorocarbonos, perfluorocarbonos, perfluoropoliéteres, hidrofluoroéteres, hidrofluoropoliéteres, clorofluorocarbonos, bromofluorocarbonos, bromoclorofluorocarbonos, yodofluorocarbonos, hidrobromofluorocarbonos, y mezclas de los mismos.

45

50

55

60

65