

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



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

51 Int. Cl.:

A62D 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2000 E 00948791 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.04.2016 EP 1261398**

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

30 Prioridad:

20.07.1999 US 144760 P

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

04.10.2016

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M CENTER, P.O. BOX 33427
ST. PAUL, MN 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/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 230 125 T5

DESCRIPCIÓN

Uso de cetonas fluoradas en composiciones extintoras de incendios

5 La presente invención se refiere a un proceso para la extinción, el control o la prevención de incendios utilizando composiciones extintoras de incendios que comprenden al menos un compuesto de tipo cetona fluorada.

Se conocen diversos agentes y métodos para la extinción de incendios y se pueden seleccionar para un tipo de incendio en particular, dependiendo del tamaño y localización, el tipo de materiales combustibles presentes, etc. Los agentes extintores de incendios a base de hidrocarburos halogenados se han utilizado tradicionalmente en aplicaciones de uso por inundación para la protección de recintos fijos (por ejemplo, salas de informática, cámaras de almacenamiento, salas de conmutación utilizadas en telecomunicaciones, librerías, archivos de documentos, estaciones de bombeo de oleoductos, y similares), o en aplicaciones de suministro que requieren una rápida extinción (por ejemplo, líneas de vuelo militares, extintores manuales de tipo comercial o aplicación local a sistemas fijos). Dichos agentes extintores no solo son eficaces sino que, a diferencia del agua, pueden actuar también como "agentes extintores limpios", sin causar a penas, o sin causar, daños al recinto o a sus contenidos.

Los agentes extintores basados en hidrocarburos halogenados que se han utilizado más habitualmente son compuestos bromados, por ejemplo, bromotrifluorometano (CF_3Br , Halon™ 1301) y bromoclorodifluorometano (CF_2ClBr , Halon™ 1211). Dichos hidrocarburos bromados son muy eficaces en términos de extinción de incendios y se pueden administrar tanto desde equipos de extinción portátiles como desde un sistema automático de inundación de recinto activado de forma manual o por algún método de detección de incendios. Sin embargo, dichos compuestos se han asociado a la destrucción de la capa de ozono. En el Protocolo de Montreal y en sus correspondientes modificaciones se dispuso dejar de fabricar Halon™ 1211 y 1301 (ver, por ejemplo, P. S. Zurer, "Looming Ban on Production of CFCs, Halons Spurs Switch to Substitutes," *Chemical & Engineering News*, pág. 12, 15 de noviembre de 1993).

Por lo tanto, en la técnica ha surgido la necesidad de contar con sustitutos o reemplazos de dichos agentes extintores de incendios bromados que se han utilizado habitualmente. Dichos sustitutos deben tener un bajo potencial de reducción de la capa de ozono, deben ser capaces de extinguir, controlar o evitar el fuego o las llamas, por ejemplo, fuegos de clase A (residuos domésticos, 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, no conductores de la electricidad, volátiles o gaseosos y que no dejen residuos. Preferiblemente, los sustitutos deben tener también una toxicidad baja, no formar mezclas inflamables en el aire, tener una estabilidad térmica y química aceptable para el uso en aplicaciones de extinción de incendios, así como una vida atmosférica corta y bajos potenciales de calentamiento climático. La urgente necesidad de reemplazar composiciones extintoras de incendios de tipo bromofluorocarbono es especialmente apremiante para el ejército de los EE. UU. (ver, por ejemplo, S. O. Andersen y col., "Halons, Stratospheric Ozone and the U.S. Air Force," *The Military Engineer*, vol. 80, n.º 523, págs. 485-492, agosto de 1988). Esta urgente necesidad continuó durante la década de 1990 (ver, [US Navy Halon 1211 Replacement Plan Part 1 - Development of Halon 1211 Alternatives](#), Naval Research Lab, Washington, D.C., 1 de noviembre de 1999).

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

45 En un aspecto, esta invención proporciona un proceso de control o de extinción de incendios como se describe en la las reivindicaciones.

Los compuestos de tipo cetona fluorada utilizados en el proceso de la invención son sorprendentemente eficaces en la extinción de incendios o llamas sin dejar además residuos (es decir, funcionan como agentes extintores limpios). Los compuestos pueden tener una baja toxicidad e inflamabilidad, tener potenciales de reducción de la capa de ozono nulos o muy bajos, una vida atmosférica corta y bajos potenciales de calentamiento climático en comparación con los bromofluorocarbonos, bromoclorofluorocarbonos y muchos sustitutos de éstos (por ejemplo, los hidroclorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos y perfluorocarbonos). Puesto que los compuestos presentan buenas capacidades de extinción y son también medioambientalmente aceptables, satisfacen la necesidad en cuanto a sustitutos o reemplazos de los agentes extintores de incendios bromados habitualmente utilizados que se han asociado a la destrucción de la capa de ozono terrestre.

En otros aspectos, la presente invención proporciona también un proceso para la prevención de incendios en áreas cerradas según la reivindicación 2.

La presente invención también proporciona fluorocetonas novedosas de la fórmula $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$ y $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ en composiciones extintoras de incendios que incluyen dichas fluorocetonas novedosas en cantidades suficientes para extinguir un incendio.

65 Los compuestos que se pueden utilizar en los procesos y composición de la invención son compuestos de tipo cetona fluorada. Los compuestos de la presente 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 condiciones ambientales de temperatura y presión, pero se utilizan preferiblemente para la extinción en estado líquido o de vapor (o ambos). Por lo tanto, normalmente, los compuestos sólidos se utilizan preferiblemente después de transformarlos en líquidos y/o vapor mediante fusión, sublimación o disolución en un agente coextintor. Dicha transformación se puede producir al exponer el compuesto al calor de un incendio o de una llama.

10 Las cetonas fluoradas útiles en la presente invención son las indicadas en las reivindicaciones.

Ejemplos representativos de compuestos de tipo cetona perfluorada adecuados para su uso en los procesos y composiciones de la invención incluyen $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$.

15 Además de demostrar una excelente eficacia en la lucha contra incendios, las cetonas fluoradas ofrecen importantes ventajas en términos de respeto al medio ambiente y pueden ofrecer importantes ventajas adicionales en cuanto a toxicidad. Por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ tiene una toxicidad aguda baja, basada en pruebas de inhalación a corto plazo con ratones expuestos durante cuatro horas a una concentración de 50.000 ppm en el aire. Según estudios de fotólisis a 300 nm, la $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ tiene un período de vida atmosférica de 3 a 5 días. Otras cetonas fluoradas muestran absorancias similares y se espera que tengan períodos de vida atmosférica similares. Como resultado de su rápida degradación en las capas bajas de la atmósfera, las cetonas perfluoradas tienen cortos períodos de vida atmosférica y no se espera que contribuyan de forma significativa al calentamiento global.

25 Las cetonas fluoradas se pueden preparar mediante métodos conocidos, por ejemplo, por disociación de ésteres de ácido carboxílico perfluorado mediante reacción del éster perfluorado con una fuente de ion fluoruro en condiciones de reacción, como se describe en la patente US-5.466.877 (Moore y col.), combinando el éster con al menos un reactivo iniciador seleccionado del grupo que consiste en 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 inerte a los agentes acilantes. Los precursores de éster de ácido carboxílico perfluorado se pueden obtener a partir de los ésteres de hidrocarburo no fluorados o parcialmente fluorados mediante fluoración directa con gas flúor como se describe en la patente US-5.399.718 (Costello y col.).

35 Las cetonas fluoradas alfa-ramificadas con el grupo carbonilo se pueden preparar como se describe, por ejemplo, en la patente US-3.185.734 (Fawcett y col.) y en J. Am. Chem. Soc., v. 84, págs. 4285-88, 1962. La forma más conveniente de preparar dichas cetonas fluoradas ramificadas es mediante la adición de hexafluoropropileno a haluros de acilo en medio anhídrido en presencia de ion fluoruro a temperatura elevada, de forma típica de aproximadamente 50 a 80 °C. La mezcla de diglima/ion fluoruro se puede reciclar para preparaciones de cetona fluorada posteriores, por ejemplo, para minimizar la exposición a la humedad. Cuando se emplea este esquema de reacción, una pequeña cantidad de dímero y/o trímero de hexafluoropropileno puede residir como subproducto en el producto de perfluorocetona ramificada. La cantidad de dímero y/o trímero se puede minimizar mediante la adición gradual de hexafluoropropileno al haluro de acilo durante un período de tiempo prolongado, por ejemplo, de varias horas. Dichas impurezas de dímero y/o trímero se pueden eliminar habitualmente mediante destilación a partir de la perfluorocetona. En casos en los que los puntos de ebullición son demasiado próximos como para llevar a cabo destilación fraccionada, la impureza del dímero y/o trímero se puede eliminar de forma cómoda por oxidación tratando el producto de reacción con una mezcla de un permanganato de metal alcalino o un disolvente orgánico adecuado tal como acetona, ácido acético, o una mezcla de los mismos a temperaturas ambientales o elevadas, preferiblemente en un recipiente sellado. El ácido acético es un disolvente preferido para este fin; se ha observado que el ácido acético tiende a no degradar la cetona, mientras que en algunos casos se apreció una cierta degradación de la cetona cuando se utilizó acetona. La reacción de oxidación se lleva a cabo preferiblemente a temperatura elevada, es decir, superior a la temperatura ambiental, preferiblemente de aproximadamente 40 °C o superior, para acelerar la reacción. La reacción se puede llevar a cabo a presión, especialmente si la cetona tiene un punto de ebullición bajo. La reacción se lleva a cabo preferiblemente con agitación para facilitar el mezclado completo de dos fases que pueden no ser totalmente miscibles.

55 Cuando se emplean haluros de acilo de cadena corta, relativamente volátiles (por ejemplo, haluros de acilo que contienen de dos a aproximadamente cinco átomos de carbono) en la reacción de adición de hexafluoropropileno, se puede producir un aumento significativo de presión en el reactor a temperaturas de reacción elevadas (por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 80 °C). Se ha descubierto que este aumento de presión se puede minimizar si inicialmente se añade al reactor únicamente una fracción de la carga de haluro de acilo (por ejemplo, de aproximadamente 5 a 30 por ciento) y la parte restante del haluro de acilo se añade conjuntamente con el hexafluoropropileno de forma continua o en pequeños incrementos (preferiblemente en una relación equimolar) en el transcurso de un período de tiempo prolongado (por ejemplo, de 1 a 24 horas, dependiendo en parte del tamaño del reactor). La carga inicial de haluro de acilo y la posterior coalimentación al reactor sirve también para minimizar la producción de subproductos consistentes en dímeros y/o trímeros de hexafluoropropileno. El haluro de acilo es preferiblemente un fluoruro de acilo que puede ser perfluorado (por ejemplo, CF_3COF , $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$),

puede ser parcialmente fluorado (por ejemplo, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$), o puede no ser fluorado (por ejemplo, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COF}$), siendo el producto de cetona obtenido perfluorado o parcialmente fluorado. Las perfluorocetonas pueden también incluir las que contienen uno o más heteroátomos enlazados interrumpiendo la cadena de carbono en la parte perfluorada de la molécula como, por ejemplo, un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre.

Se pueden preparar cetonas perfluoradas que pueden ser lineales según lo descrito en la patente US-4.136.121 (Martini y col.) haciendo reaccionar una sal de metal alcalino de ácido perfluorocarboxílico con un fluoruro ácido perfluorado. Dichas cetonas se pueden preparar según lo descrito en la patente US-5.998.671 (Van Der Puy) haciendo reaccionar una sal de ácido perfluorocarboxílico con un anhidro de ácido perfluorado en un disolvente aprótico a temperaturas elevadas.

El proceso de extinción de la invención se puede llevar a cabo introduciendo una composición extintora no inflamable que comprende al menos un compuesto de cetona fluorada en un incendio o llama. El compuesto o compuestos de cetona fluorada se puede o pueden utilizar solos, o mezclados entre sí o con otros agentes extintores limpios habitualmente utilizados (por ejemplo, hidrofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos, perfluoropoliéteres, hidrofluoropoliéteres, hidrofluoroéteres, clorofluorocarbonos, bromofluorocarbonos, bromoclorofluorocarbonos, hidrobromocarbonos, yodofluorocarbonos e hidrobromofluorocarbonos). Dichos agentes coextintores se pueden escoger de modo que mejoren las capacidades extintoras o modifiquen las propiedades físicas (por ejemplo, que modifiquen la velocidad de introducción al actuar como propelente) de una composición extintora para un tipo particular (o tamaño o ubicación) de un incendio y se pueden utilizar preferiblemente en relaciones (de agente coextintor a compuesto o compuestos de cetona fluorada) tales que la composición resultante no forme mezclas inflamables en el aire. Preferiblemente, la mezcla de extinción contiene de aproximadamente 10-90% en peso de al menos una cetona fluorada y de aproximadamente 90-10% en peso de al menos un agente coextintor. El compuesto o compuestos de cetona fluorada utilizados en la composición tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C, más preferiblemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 110 °C.

La composición extintora se puede utilizar preferiblemente tanto en forma gaseosa como en forma líquida (o en ambas), y se puede utilizar cualquiera de las técnicas conocidas para introducir la composición en un incendio. Por ejemplo, se puede introducir una composición mediante chorro, por ejemplo, utilizando equipos de extinción de incendios portátiles (o fijos) convencionales; mediante rociado; o mediante inundación, por ejemplo, liberando (utilizando tuberías, válvulas y controles apropiados) la composición en un espacio cerrado que circunda un incendio o peligro. La composición se puede combinar de forma opcional con 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 debe introducirse mediante chorro o aplicación local, se puede utilizar preferiblemente un compuesto o compuestos de cetona fluorada que tengan puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 20 °C a 110 °C (especialmente compuestos de cetona fluorada que son líquidos en condiciones ambientales). Cuando la composición debe introducirse mediante nebulización, se prefiere generalmente un compuesto o compuestos que tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 110 °C. Y, cuando la composición debe introducirse mediante inundación, se prefiere generalmente un compuesto o compuestos de cetona fluorada que tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 75 °C (especialmente un compuesto o compuestos de cetona fluorada que son gaseosos en condiciones ambientales).

Preferiblemente, la composición extintora se introduce en un incendio o llama en cantidad suficiente para extinguir el fuego o llama. El experto en la técnica reconocerá que la cantidad de composición extintora necesaria para extinguir un determinado incendio dependerá de la naturaleza y gravedad del peligro. Cuando la composición extintora debe introducirse mediante inundación, los datos correspondientes a ensayos de quemador de copa (por ejemplo, del tipo descrito más adelante en los Ejemplos) pueden ser útiles para determinar la cantidad o concentración de composición extintora requerida para extinguir un incendio de un tamaño y tipo específicos.

Dichas composiciones de cetona fluorada se pueden utilizar en procesos de coaplicación con tecnologías antiincendios alternativas para proporcionar mejores capacidades de extinción. Por ejemplo, la composición líquida de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ se puede introducir en un chorro de solución de espuma formadora de película acuosa (AFFF), por ejemplo, utilizando una boquilla Hydro-Chem™ fabricada por Williams Fire & Hazard Control, Inc., Mauriceville, Texas, para proporcionar a la AFFF una capacidad de lucha contraincendios tridimensional. La AFFF puede transportar la $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ una distancia mucho mayor que la que podría alcanzar por sí misma hasta un incendio de combustible tridimensional, haciendo posible que la $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ extinga el incendio combustible tridimensional que no podría ser extinguido por el chorro de AFFF solo.

Otro proceso de coaplicación que utiliza cetonas fluoradas puede ser la extinción de un incendio utilizando una combinación de un organohalógeno gelificado con sustancia química seca. Una sustancia química seca se puede introducir en suspensión en la $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ líquida y descargarse desde un extintor manual o desde un sistema fijo.

Otro proceso de coaplicación que utiliza cetonas fluoradas es el proceso en el que la cetona fluorada es sometida a sobrepresión tras la activación de un extintor manual o de un sistema fijo que utiliza una descarga gaseosa inerte generada por la combustión rápida de un material energético como, por ejemplo, polímero de glicidilazida.

Además, la rápida combustión de un material energético tal como polímero de glicidilazida que produce un gas caliente se puede utilizar para calentar y gasificar una cetona fluorada líquida de la invención y otro agente extintor de incendios líquido para hacer que se disperse más fácilmente. Además, podría utilizarse un gas inerte no calentado (por ejemplo, procedente de la combustión rápida de un material energético) para propeler cetonas fluoradas líquidas de la invención u otros agentes extintores de incendios líquidos para facilitar su dispersión.

Los compuestos de cetona fluorada arriba descritos pueden ser útiles no solamente en el control y extinción de incendios, sino también en la prevención de la ignición del material combustible. La invención proporciona por lo tanto también un proceso para la prevención de incendios o de deflagración en un área cerrada que contiene aire que contiene materiales combustibles del tipo autosostenido o no autosostenido. El proceso 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 nebulizada, en condiciones de uso y que comprende al menos un compuesto de cetona fluorada que contiene hasta dos átomos de hidrógeno, de forma opcional hasta dos átomos de halógeno seleccionados de cloro, bromo, yodo y una mezcla de los mismos y, de forma opcional, que contiene heteroátomos enlazados adicionales e introduciéndose y manteniéndose la composición en una cantidad suficiente para transmitir al aire en el área cerrada una capacidad calorífica por mol de oxígeno total presente que suprima la combustión de materiales combustibles en el área cerrada.

La introducción de la composición extintora se puede llevar a cabo generalmente por inundación o nebulización, por ejemplo, liberando (utilizando tuberías, válvulas y controles) la composición en un espacio cerrado que rodea un incendio. Sin embargo, se puede utilizar cualquiera de los métodos de introducción siempre y cuando se introduzcan en el área cerrada cantidades dosificadas de la composición en intervalos de tiempo apropiados. De forma opcional se pueden utilizar propelentes inertes, tales como los propelentes generados por la descomposición de materiales inertes tales como polímeros de glicidilazida, para aumentar la velocidad de introducción.

Para la prevención de incendios, se puede escoger un compuesto o compuestos de cetona fluorada (y cualquier agente o agentes coextintores utilizados) de modo que proporcionen una composición extintora que sea esencialmente gaseosa en las condiciones de uso. El compuesto o compuestos preferidos tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 110 °C.

La composición se introduce y se mantiene en una cantidad suficiente para transmitir al aire en el área cerrada una capacidad calorífica por mol de oxígeno total presente que suprima la combustión de materiales combustibles en el área cerrada. La capacidad calorífica mínima requerida para suprimir la combustión varía en función de la capacidad de combustión de los materiales inflamables presentes en particular en el área cerrada. La capacidad de combustión varía según la composición química y según las propiedades físicas tales como el área relativa al volumen, la porosidad, etc.

En general, una capacidad calorífica mínima de aproximadamente 45 cal/°C por mol de oxígeno resulta adecuada para extinguir o proteger materiales moderadamente combustibles (por ejemplo, madera y plásticos) y un mínimo de 50 cal/°C por mol de oxígeno resulta adecuado para extinguir o proteger materiales altamente combustibles (por ejemplo, papel, tela y algunos líquidos inflamables volátiles). Si se desea, se pueden transmitir capacidades caloríficas mayores, pero es posible que no proporcionen una supresión de incendio significativamente mayor para el coste adicional que supone. Son bien conocidos métodos de cálculo de la capacidad calorífica (por mol de oxígeno total presente), (ver, por ejemplo, el cálculo descrito en la patente US-5.040.609 [Dougherty y col.], cuya descripción se incorpora como referencia en su totalidad en la presente memoria).

El proceso de prevención de incendios de la invención se puede utilizar para eliminar las propiedades del aire que permiten sostener la combustión y, por lo tanto, para suprimir la combustión de materiales inflamables (por ejemplo, papel, tela, madera, líquidos inflamables y artículos de plástico). El proceso se puede utilizar continuamente si existe de forma permanente una amenaza de incendio o se puede utilizar como medida de emergencia si se desarrolla una amenaza de incendio o de deflagración.

Los objetos y ventajas de la presente memoria se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero los materiales y cantidades particulares de los mismos citados en dichos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no deberán tomarse como una limitación indebida de la presente invención. Salvo que se especifique de otro modo, todos los porcentajes y proporciones son en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1. CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂-1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro4-trifluorometil-pentan 3-ona

Se añadieron 5,6 g (0,10 mol) de fluoruro de potasio anhidro y 250 g de diglima anhidra (dietilenglicol dimetiléter, comercializado por Sigma Aldrich Chemical Co., utilizado en todas las síntesis posteriores) a un reactor Parr de 600 ml seco y limpio provisto de un agitador, calentador y termopar. El fluoruro de potasio anhidro utilizado en esta síntesis, y en todas las síntesis posteriores, se secó por pulverización, se almacenó a 125 °C y se trituró poco antes de su uso. El contenido del reactor se agitó mientras se añadían 21,0 g (0,13 mol) de C₂F₅COF (aproximadamente 95,0 por ciento de pureza) al reactor precintado A continuación se calentó el reactor, con su contenido, y cuando se alcanzó una temperatura de 70 °C, se añadió una mezcla de 147,3 g (0,98 mol) de

CF₂=CFCF₃ (hexafluoropropileno) y 163,3 g (0,98 mol) de C₂F₅COF durante un período de 3,0 horas. Durante la adición del hexafluoropropileno y la mezcla de C₂F₅COF, se mantuvo la presión a un valor inferior a 0,66 MPa (95 psig [7.500 torr]). La presión al final de la adición de hexafluoropropileno fue de 0,21 MPa (30 psig [2.300 torr]) y no cambió durante el período de reposo de 45 minutos. El contenido del reactor se dejó enfriar y se destiló en una sola placa obteniéndose 307,1 g que contenían 90,6% de 1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-trifluorometil-pentan-3-ona y 0,37% C₆F₁₂ (dímero de hexafluoropropileno) determinada mediante cromatografía de gases. La cetona fluorada cruda se lavó con agua, se destiló y se secó por contacto con gel de sílice proporcionando una cetona fluorada fraccionada de una pureza de 99% y que contenía 0,4% de dímeros de hexafluoropropileno.

10 Ejemplo 1A.

Se purificó una cetona fluorada fraccionada preparada según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para la eliminación de dímeros utilizando el mismo 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 a un reactor Parr de 600 ml seco y limpio equipado con agitador, calentador y termopar. El reactor se selló y se calentó a 60 °C, mientras se agitaba, alcanzando una presión de 0,083 MPa (12 psig [1.400 torr]) Al cabo de 75 minutos de agitación a 60 °C, se tomó una muestra líquida utilizando un tubo de inmersión, se produjo la separación de fases de la muestra y la fase inferior se lavó con agua. La muestra se analizó utilizando GLC y mostró cantidades indetectables de dímeros de hexafluoropropileno y pequeñas cantidades de trímeros de hexafluoropropileno. 60 minutos más tarde se tomó una segunda muestra, que se trató de forma similar. El análisis de GLC de la segunda muestra no mostró dímeros ni trímeros detectables. La reacción se paró al cabo de 3,5 horas, y la cetona purificada se sometió a separación de fase desde el ácido acético y la fase inferior se lavó dos veces con agua. Se recogieron 261 g de cetona, de una pureza superior a 99,6%, medida mediante GLC, y que no contenía dímeros ni trímeros de hexafluoropropileno detectables.

25 Ejemplo 1B.

Se llevó a cabo el siguiente ejemplo para demostrar el uso de KMnO₄/ácido acético para purificar C₂F₅COCF(CF₃)₂, obtenida según la información proporcionada en el Ejemplo 1, que contenía una alta concentración (de aproximadamente 5%) de dímeros de hexafluoropropileno.

Se añadieron 60 g de ácido acético, 30 g de permanganato potásico y 286 g de la cetona fluorada, C₂F₅COCF(CF₃)₂ (94% de pureza con un contenido de aproximadamente 5,2% de dímeros de hexafluoropropileno) a un reactor Parr de 600 ml seco y limpio equipado con agitador, calentador y termopar. El contenido del reactor se mantuvo a 60 °C durante 25 horas para asegurar que todos los dímeros se hubieran oxidado. Manteniéndolo a 60 °C, la presión del reactor continuó ascendiendo hasta que se alcanzó una presión final de 0,48 MPa (70 psig [4.400 torr]). La cetona fluorada se destiló desde el ácido acético, recogiendo 255 g y la cetona destilada se lavó dos veces con agua. Finalmente, se recogieron 242 g de la cetona, que tenía una pureza superior al 99,1% sin dímeros ni trímeros de hexafluoropropileno detectables (mediante GLC).

40 Ejemplo 1C.

Se llevó a cabo el siguiente ejemplo para demostrar el uso de KMnO₄/acetona para purificar C₂F₅COCF(CF₃)₂, obtenida según la información proporcionada en el Ejemplo 1, que contenía una concentración muy alta (de aproximadamente 20%) de dímeros de hexafluoropropileno.

Un matraz de fondo redondo de tres cuellos de dos litros equipado con un agitador de aire suspendido, condensador de agua y embudo de adición. Se colocaron 360 g de acetona y 78 g (0,49 mol) de permanganato potásico en el matraz y el contenido se enfrió a aproximadamente 18 °C. Se añadieron lentamente gota a gota 357 g (0,90 mol) de C₂F₅COCF(CF₃)₂ (80% de pureza y con un contenido de 20% de dímeros de hexafluoropropileno, obtenida según el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1). Una vez completa la adición, la solución resultante se agitó durante aproximadamente dos horas a temperatura ambiente. Se añadió una pequeña cantidad (aproximadamente 10 ml) de agua, seguida de la adición de la cantidad justa de solución de bisulfito sódico saturada acuosa para decolorar completamente la solución de acetona y disolver el precipitado de dióxido de manganeso marrón. Se añadió agua adicional para proporcionar una separación de fase limpia y se separó y se lavó de nuevo la fase inferior con un volumen igual de agua obteniéndose 138 g de producto. Este producto se combinó con el producto de un experimento anterior (198 g) y el producto combinado, que todavía contenía acetona, se trató con 80 ml de ácido sulfúrico concentrado mediante la adición del ácido a través de la parte superior de un condensador enfriado con agua al producto contenido en un matraz de fondo redondo enfriado mediante un baño de agua. A continuación se destiló la acetona a partir de la mezcla combinada de producto/ácido sulfúrico como un azeótropo con la acetona residual. El destilado resultante contenía dos fases que se separaron y la fase inferior se lavó de nuevo con agua desionizada proporcionando 138 g de C₂F₅COCF(CF₃)₂ con una pureza de 99,7% y que no contenía dímeros de hexafluoropropileno ni acetona según se determinó mediante GLC.

Ejemplo 2. (CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)₂ - 1,1,1,2,4,5,5,5,6,6,6-octafluoro-2,4-bis(trifluorometil)pentan-3-ona

65 Se cargaron 8,1 g (0,14 mol) de fluoruro de potasio anhidro, 216 g (0,50 mol) de perfluoro(isobutirato de isobutilo) y 200 gramos de diglima anhidra a un reactor de presión Parr de 600 ml seco y limpio. Después de enfriar el reactor a

una temperatura inferior a 0 °C, se añadieron a la mezcla resultante 165 g (1,10 mol) de hexafluoropropileno. Se dejó reaccionar el contenido del reactor durante la noche a 70 °C con agitación, a continuación se dejó enfriar el reactor y se ventiló el exceso del reactor a presión atmosférica. El contenido del reactor se sometió a separación de fases obteniéndose 362,5 g de fase inferior. Se retuvo la fase inferior y se mezcló con fases inferiores conservadas procedentes de reacciones análogas anteriores. A 604 g de fases inferiores acumuladas que contenían 22% de fluoruro de perfluoroisobutilo y 197 g (1,31 mol) de hexafluoropropileno se añadieron 8 g (0,1 mol) de fluoruro de potasio anhidro y 50 g de diglima anhidra y se dejó reaccionar la mezcla resultante en el reactor Parr del modo anterior. En esta ocasión se obtuvieron 847 g de fase inferior, que contenía 54,4% de material deseado y solamente 5,7% de fluoruro de perfluoroisobutilo. A continuación se lavó la fase inferior, se secó con sulfato de magnesio anhidro y se sometió a destilación fraccionada obteniéndose 359 g de 1,1,1,2,4,5,5,5,6,6,6-octafluoro-2,4-bis(trifluorometil)pentan-3-ona con una pureza de 95,2%, determinada mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas ("GCMS") (rendimiento teórico de 47%) y con un punto de ebullición de 73 °C.

Ejemplo 3. 65% (CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)₂, 35% CF₃CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂ - una mezcla de compuestos de los Ejemplos 2 y 7, respectivamente

Ejemplo 4. CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂C(O)CF₃ - 1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-hexadecafluorooctan-2-ona

Se convirtieron 1.052 ml de acetato de 2-octilo en el éster perfluorado mediante fluoración directa del modo descrito en la patente US-5.488.142 (Fall y col.). El éster perfluorado resultante se trató con metanol para convertirlo en el hemicetal para permitir la destilación del disolvente de reacción. Se añadieron lentamente 1.272 g del hemicetal resultante a 1.200 ml de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla de reacción resultante se refraccionó obteniéndose 1.554,3 g de 1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-hexadecafluoro-octan-2-ona, de un punto de ebullición de 97 °C y una pureza de 98,4% medida mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Ejemplo 5. CF₃C(O)CF(CF₃)₂ - 1,1,1,3,4,4,4-heptafluoro-3-trifluorometilbutan-2-ona

Se calentó una mezcla que consistía en 421 g de anhídrido trifluoroacético, 319,5 g de diglima anhidra, 131 g de fluoruro de potasio anhidro y 315 g de hexafluoropropileno en un recipiente de presión HASTELLOY™ (Haynes, Inc., Kokomo, Indiana) de 3 litros a presión autógena a 50 °C durante 16 horas. El producto gaseoso se sometió a destilación fraccionada obteniéndose 319,1 g de 1,1,1,3,4,4,4-heptafluoro-3-trifluorometil-bután-2-ona que tenía un punto de ebullición de 25 °C. La pureza fue del 99,6%, determinada mediante cromatografía de gases. La estructura se verificó utilizando espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Ejemplo 6. HCF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂ - 1,1,1,2,4,4,5,5-octafluoro-2-trifluorometilpentan-3-ona

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de un litro equipado con un agitador suspendido, condensador y embudo de adición se introdujeron 315 g (1,07 mol) de dicromato potásico y 442 g de agua. A esta mezcla se añadieron 212 g de ácido sulfúrico concentrado en partes de modo que la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó 54 °C al final de la adición de ácido. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 88 °C y se añadieron lentamente gota a gota 141,2 g (1,07 mol) de tetrafluoropropanol, que calentó el contenido a 102 °C durante el transcurso de la adición. Después de la adición, la temperatura de reacción se mantuvo a 102 °C durante dos horas. A continuación se separó la solución acuosa resultante en dos partes y cada parte se extrajo dos veces con aproximadamente 170 g de éter dietílico. Se recombinaron las dos partes acuosas y, a continuación, se llevó a cabo una extracción final del conjunto de la solución acuosa utilizando 205 g de éter dietílico. Se combinaron las partes de la solución de éter y las partes combinadas se neutralizaron a continuación y se sometieron a extracción agitando vigorosamente con 100 g de hidróxido potásico acuoso al 40%. Se desechó la capa de éter y se retiró el agua de la capa acuosa azul oscura calentando a 50-60 °C con vacío de aspiración hasta que quedó prácticamente seca. Se añadió hexano y se destiló para retirar azeotrópicamente el último residuo de agua de la sal de cromo. Se añadieron aproximadamente 700 ml de alcohol desnaturalizado a la muestra y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante dos horas con agitación. Se retiraron las sales de cromo residuales de la solución de alcohol mediante filtración, y el filtrado amarillo claro se evaporó a sequedad. Este residuo filtrado se trató a continuación cuidadosamente con ácido sulfúrico concentrado y el ácido resultante se retiró mediante destilación desde el ácido sulfúrico. Se recuperaron 127 g de la HC₂F₄CO₂H ácida con un punto de ebullición de 132-134 °C.

La totalidad del producto ácido recuperado se trató con 254 g (1,35 mol) de benzotricloruro y la mezcla resultante se calentó a 70 °C durante 19 horas. Durante este tiempo destiló desde la mezcla de reacción parte del producto de cloruro ácido deseado, HC₂F₄C(O)Cl, y se recogió en un colector enfriado con hielo. El contenido del colector se combinó con la mezcla de reacción y se destiló obteniéndose 70 g de cloruro ácido con un 95% de pureza determinada mediante GLC y con un alargamiento (C=O) de 1.795 cm⁻¹ determinado mediante espectroscopía de infrarrojos. Dicho producto se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Para convertir el cloruro de carbonilo en fluoruro de carbonilo, se añadieron gota a gota 65 g (0,375 moles) de HC₂F₄C(O)Cl a 60 g de fluoruro de sodio anhidro (secado a 125 °C durante una hora) en 150 ml de sulfolano anhidro recién destilado a 60 °C. Durante esta adición gota a gota el producto de fluoruro ácido deseado destiló desde la mezcla de reacción y se recogió utilizando un condensador enfriado con hielo seco. Una vez finalizada la

adición se calentó el matraz a 70 °C durante una hora para completar la retirada del fluoruro de ácido, dando lugar a la recuperación de 35 g de $\text{HC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{F}$ con una pureza superior a 99% determinada mediante GLC.

5 El producto de cetona final, 1,1,1,2,4,4,5,5-octafluoro-2-trifluorometilpentan-3-ona, se preparó mediante la adición catalizada con flúor de hexafluoropropileno a $\text{HC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{F}$ utilizando esencialmente el mismo procedimiento descrito por R. D. Smith y col. en J. Am. Chem. Soc., **84,4285** (1962). El producto de cetona fluorada resultante tenía un punto de ebullición de 70-71 °C.

10 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

10 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 seco y limpio equipado con agitador, calentador y termopar y 108 g de diglima anhidra. El contenido del reactor se agitó y se enfrió con hielo seco mientras se añadían 232,5 g (1,02 moles) de $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COF}$ (de aproximadamente 95,0 por ciento de pureza) al reactor precintado. A continuación se calentó el reactor, con su contenido, y cuando se alcanzó una temperatura de 72 °C, se añadieron 141 g (0,94 moles) de $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (hexafluoropropileno) a una presión de 0,59 MPa (85 psig [5150 torr]) durante un período de 3,25 horas. Durante la adición de hexafluoropropileno la temperatura del reactor se aumentó lentamente a 85 °C mientras se mantuvo la presión por debajo de 0,62 MPa (90 psig [5.400 torr]). La presión al final de la adición de hexafluoropropileno fue de 0,28 MPa (40 psig [2800 torr]) y no cambió durante un período adicional de mantenimiento de 4 horas. La fase inferior se sometió a destilación fraccionada obteniéndose 243,5 g de 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-undecafluoro-2-trifluorometilhexan-3-ona que tenía un punto de ebullición de 72,5 °C y una pureza del 99,9%, determinada mediante cromatografía de gases. La estructura se confirmó mediante GCMS.

15 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

25 A un reactor de presión Parr de 600 ml seco y limpio se introdujeron 53,5 g (0,92 moles) de fluoruro potásico anhidro, 150 g de diglima anhidra y 150 g de anhídrido clorodifluoroacético. Con el reactor a 80 °C y 0,63 MPa (92 psig [5.500 torr]). Se introdujeron 123 g (0,820 moles) de hexafluoropropileno durante un período de 3 horas a una presión del tanque no superior a 0,83 MPa (120 psig [7000 torr]). Después de reaccionar durante ½ hora a 80 °C, se dejó enfriar el contenido del reactor y se destiló obteniéndose 180,6 g de material crudo. Después de someterlo a destilación fraccionada, tratamiento con ácido acético/ KMnO_4 y refraccionación del material crudo, se obtuvieron 46,1 g (26% de rendimiento teórico) de un líquido incoloro transparente de $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$ de una pureza de 98,8% determinada mediante cromatografía de gases.

30 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

35 Se fluoraron 545 g de acetato de 3-hexilo utilizando esencialmente el mismo procedimiento que se describe en la patente US-5.488.142 (Fall y col.). A continuación se convirtieron 1.031 g del éster perfluorado resultante en la cetona, utilizando esencialmente el mismo procedimiento que 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 cruda se sometió a destilación fraccionada a partir de ácido sulfúrico concentrado obteniéndose 90 g de 1,1,1,2,2,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluorohexan-3-ona que tenía un punto de ebullición de 50 °C y una pureza del 98,7%, determinada mediante GCMS.

40 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

45 La dicetona es comercializada por Sigma Aldrich Chemical Co.

45 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

50 Se preparó oxalato de perfluorodibutilo mediante fluoración directa de oxalato de dibutilo utilizando esencialmente el mismo procedimiento que se describe en la patente US-5.488.142 (Fall y col.). Se calentó una mezcla de 1.002 g de oxalato de perfluorodibutilo, 1.008 g de diglima anhidra, 40,4 g de fluoruro de potasio anhidro y 806 g de hexafluoropropileno en un recipiente a presión HASTELLOY™ de 3 litros bajo presión autógena con agitación durante 16 horas a 50 °C. El producto de reacción resultante se fraccionó produciendo 1,1,1,2,5,6,6,6-octafluoro-2,5-bis-trifluorometil-hexan-3,4-diona, de un punto de ebullición de 92 °C y una pureza de 93,4% medida mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas.

55 Ejemplo 12. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ - 1,1,1,2,2,3,3,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoroheptan-4-ona

60 Esta cetona lineal se puede preparar utilizando esencialmente el mismo procedimiento que se describe en la patente US- 4.136.121 (Martini y col.), 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 tetraetilen glicol dimetiléter durante aproximadamente 60 horas a una temperatura de aproximadamente 100 °C.

65 Ejemplo 13. $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_2)_3$ - 1,1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-3-trifluorometilbutan-2-ona

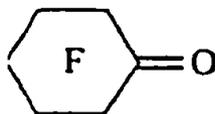
Se fluoraron 1341 g de acetato de sec-butilo utilizando esencialmente el mismo procedimiento que se describe en la patente US-5.488.142 (Fall y col.). El éster perfluorado resultante (688 g) se aisló de la mezcla de reacción mediante

fraccionamiento. A continuación se descompuso el éster conforme al método descrito por Moore en la patente US-5.466.877, según el cual el éster se añade gota a gota a un matraz de tres cuellos de 1 litro equipado con un agitador magnético, condensador de hielo y sonda de temperatura que contenía 0,5 ml de piridina. La temperatura del recipiente se mantuvo a aproximadamente -10 °C y durante ese tiempo tuvo lugar la conversión a la cetona. El producto de cetona gaseosa se fraccionó obteniéndose 435 g de 1,1,1,3,3,4,4,4-octafluoro-butan-2-ona que tenía un punto de ebullición de 0 °C, con una pureza del 99,7%, determinada mediante cromatografía de gas y espectroscopía de masas.

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-trifluorometoxy-4-trifluorometilpentan-3-ona

Se añadieron 11,6 g (0,20 moles) de fluoruro potásico anhidro y 113,5 g de diglima anhidra a un reactor Parr de 600 ml seco y limpio. El contenido del reactor se agitó y se enfrió con hielo seco, a continuación se añadieron 230 g (0,96 moles) de $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (de aproximadamente 97 por ciento de pureza) al reactor precintado utilizando vacío aislado. Con el reactor a 80 °C y a una presión de 0,55 MPa (80 psig [4.900 torr]), se añadieron 154 g (1,03 moles) de $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ durante un período de tiempo de 3½ horas. Después de un período de mantenimiento de reacción de una hora, se recuperó el producto desde la mezcla de reacción mediante destilación y separación de fase antes de fraccionarlo obteniéndose 100 g de 1,1,2,2,4,5,5,5-octanuro-1-trifluorometoxi-4-trifluorometilpentan-3-ona, con un punto de ebullición de 77 °C y una pureza de 99,8% determinada mediante cromatografía de gases. La estructura se confirmó mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas.

Ejemplo 15.



- decafluorociclohexanona (perfluorociclohexanona)

Se convirtieron 2500 ml de acetato de ciclohexilo en el éster perfluorado mediante fluoración directa utilizando 1,1,2-triclorotrifluoroetano como medio de reacción para convertir el éster perfluorado en el hemiacetal correspondiente. A continuación se fraccionó la mezcla para aislar el hemiacetal del 1,1,2-triclorotrifluoroetano. Se añadieron lentamente 1.686 g de hemicetal purificado a 1.800 ml de ácido sulfúrico concentrado y se refraccionó obteniéndose 1.054 g de decafluorociclohexanona de un punto de ebullición de 53 °C y una pureza superior al 95% determinada mediante cromatografía de gases (rendimiento del 55,7%). La estructura se confirmó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Ejemplo 16. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ - 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-trifluorometilheptan-3-ona

Se calentó una mezcla que consistía en 775 g de fluoruro de perfluoropentanoilo, 800 g de diglima anhidra, 13,1 g de fluoruro de potasio anhidro y 775 g de hexafluoropropileno en un recipiente de presión de acero inoxidable de 3 litros a presión autógena a 50 °C durante 16 horas. El producto gaseoso se sometió a destilación fraccionada obteniéndose 413 g de 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-trifluorometil-heptan-3-ona de un punto de ebullición de 97 °C y una pureza de 99,0%, determinada mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas.

Ejemplo comparativo C1. CF_2ClBr - bromoclorodifluorometano

Esta fabricación de este producto, comercialmente conocido como agente extintor de incendios HALON™ 1211, se retiró del mercado el 1 de enero de 1994 en los países signatarios del Protocolo de Montreal.

Ejemplo comparativo C2. CF_3I - Yodotrifluorometano

Este compuesto se comercializa como agente extintor de incendios TRIODIDE™ por Pacific Scientific, Carpinteria, California.

Ejemplo comparativo C3. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ - 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano

Este compuesto se comercializa como agente extintor de incendios FE-36™ por E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware.

Ejemplo comparativo C4.

Esta es una mezcla 80/20 de CF_3CHCl_2 (HCFC-123 o 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano - comercializado por Sigma Aldrich Chemical Co.) y CF_4 (tetrafluorometano - comercializado por Sigma Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin).

Ejemplo comparativo C5. $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ - 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano

Este compuesto se comercializa como agente extintor de incendios FM-200™ por Great Lakes Chemical, West Lafayette, Indiana.

Ejemplo comparativo C6. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ - perfluoro-n-propano

Este compuesto se comercializa como agente extintor de incendios 3M™ CEA-308 por 3M Company, St. Paul, Minnesota.

Ejemplo comparativo C7. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ - perfluoro-n-butano

Este compuesto se comercializa como agente extintor de incendios 3M™ CEA-410 por 3M Company.

Ejemplo comparativo C8. $\text{CF}_3\text{CF}_{24}\text{CF}_3$ - perfluoro-n-hexano

Este compuesto se comercializa como agente extintor de incendios 3M™ CEA-614 por 3M Company.

Ejemplo comparativo C9. $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ - 1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-3-trifluorometil-2-metoxibutano

A un matraz de fondo redondo de un litro equipado con un agitador suspendido, un condensador y un embudo de adición se introdujeron 12,8 g (0,22 moles) de fluoruro de potasio anhidro, 106 g de diglima anhidra, 4 g de cloruro de metiltrialquilo ($\text{C}_8\text{-C}_{10}$) amonio (ADOGEN™ 464, comercializado por Aldrich Chemical Company), 53,2 g (0,20 mol) de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (la cetona perfluorada se preparó como se describe en el Ejemplo 13) y 33,9 g (0,72 moles) de sulfato de dimetilo. Se dejó reaccionar la mezcla resultante a 40 °C durante aproximadamente 24 horas. A continuación se añadieron a la mezcla de reacción aproximadamente 25 g de una solución de hidróxido de potasio acuoso al 50%, seguido de 200 ml de agua. El producto crudo resultante se destiló azeotrópicamente desde la mezcla de reacción. La fase inferior del producto de destilación resultante se separó de la fase posterior, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se destiló (punto de ebullición de 82-83 °C; rendimiento de 45 g). Se confirmó la identidad del producto, 2-metoxi-perfluoro(3-metilbutano) mediante GCMS y FTIR.

Ejemplo comparativo C10. $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ - perfluorobutil metil éter

Este compuesto es comercializado por 3M Company, St. Paul, Minnesota como fluido de ingeniería NOVEC™ HFE-7100, que es una mezcla isomérica de aproximadamente 60% de $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ y aproximadamente 40% de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$.

Ejemplo comparativo C11. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ - 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-metoxipropano

Se equipó un matraz de fondo redondo de un litro con camisa con un agitador suspendido, un condensador de dióxido de carbono/acetona sólido y un embudo de adición. Se introdujeron en el matraz 85 g (1,46 moles) de fluoruro de potasio anhidro y 357 g de diglima anhidra y el contenido del matraz se enfrió a aproximadamente -20 °C utilizando un sistema de refrigeración recirculante. Se añadieron otros 196 g (1,18 moles) de $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ al matraz durante un período de aproximadamente una hora. A continuación se calentó el matraz a aproximadamente 24 °C y se añadieron gota a gota 184,3 g (1,46 moles) de sulfato de dimetilo a través del embudo de adición durante un período de 45 minutos. A continuación se agitó la mezcla resultante a temperatura ambiente durante la noche. A continuación se añadió un total de 318 ml de agua gota a gota a la mezcla. La mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo de un litro y el éter resultante se destiló azeotrópicamente. Se separó la fase de producto inferior resultante del producto de destilación de la fase acuosa superior, se lavó una vez con agua fría y se destiló posteriormente obteniéndose 180 g de producto (p. eb. 36 °C; >99,9% de pureza, medida mediante GLC). Se confirmó la identidad del producto, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_3$, mediante GEMS y RMN de ^1H y ^{19}F .

Ejemplo comparativo C12. $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CH}_3$ - 3,4,4,4-tetrafluoro-3-trifluorometilbutan-2-ona

Se añadieron 3,5 g (0,060 moles) de fluoruro potásico anhidro y 110 g de diglima anhidra a un reactor de presión Parr de 600 ml seco y limpio. El contenido del reactor se agitó y se enfrió a una temperatura inferior a 0 °C y se introdujeron 25,0 g (0,403 moles) de fluoruro de acetilo, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, desde un cilindro. A continuación, se calentaron el reactor y su contenido a 70 °C y, a continuación, se introdujeron 80,1 g (0,534 moles) de hexafluoropropileno durante un período de 6 horas a un tanque a presión no superior a 0,38 MPa (55 psig [3,600 torr]) y preferentemente inferior a 0,31 MPa (45 psig [3.240 torr]). Después de dejar reaccionar durante la noche a 70 °C, se dejó enfriar el contenido del reactor y se destiló obteniéndose 85 g de material que contenía 59% de producto deseado. Después de someterlo a destilación fraccionada, se obtuvieron 24,0 g (28% del rendimiento teórico) de 3,4,4,4-tetrafluoro-3-trifluorometilbutan-2-ona, un líquido incoloro transparente de una temperatura de ebullición de 56 °C y una pureza de 97,8% determinada mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas.

Ejemplo comparativo C13. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ - perfluorobutil metil cetona - comercializada por Fluorochem, EE. UU. (Catálogo 00/01, número de catálogo 6819), West Columbia, South Carolina.

*Métodos de ensayo*Ensayo del quemador de microcopa

5 El ensayo del quemador de microcopa es una prueba de laboratorio que mide la capacidad extintora de un agente en función de la cantidad de agente requerido para extinguir un incendio bajo las siguientes condiciones de ensayo. El ensayo del quemador de microcopa utiliza un quemador de llama de difusión laminar de tubo concéntrico de cuarzo (quemador de microcopa, de un diseño similar al del sistema de copa anteriormente descrito) alineado verticalmente con todas las corrientes hacia arriba. Un combustible, de forma típica propano, salvo que se indique de otro modo, fluye a 10,0 ccms (centímetros cúbicos estándar por minuto) a través de un tubo de cuarzo interior de 10 5 mm de DI centrado en una chimenea de cuarzo de 15 mm de DI. La chimenea se extiende 4,5 cm por encima del tubo interior. El aire fluye a través de la región anular entre el tubo interior y la chimenea a 1000 ccms. Antes de 15 añadir la composición extintora, se sostiene una llama visualmente estable en la parte superior del tubo interior y los productos de combustión resultantes fluyen saliendo de la chimenea. Se introduce una composición extintora para evaluar aguas arriba de la corriente de aire del quemador. Las composiciones líquidas se introducen mediante una bomba con jeringa (que se calibra con una precisión del 1%) y se volatilizan en un colector calentado. Las composiciones gaseosas se introducen mediante un controlador de flujo másico aguas arriba de la corriente de aire desde el quemador. Para una mayor consistencia, la mezcla de composición aire-gas fluye a continuación a través del colector calentado antes de introducirla en el quemador de llama. Todos los flujos de gas se mantienen mediante 20 controladores electrónicos de flujo másico que se calibran con una precisión del 2%. El combustible se quema para producir una llama que se deja quemar durante 90 segundos. Al cabo de 90 segundos, se introduce un caudal específico de composición y se registra el tiempo requerido para que se extinga la llama. Las concentraciones de extinción registradas se registran en % en volumen de composición extintora en aire requerida para extinguir la llama con un tiempo promedio de 30 segundos o menos.

Cálculo de la relación másica

30 El ensayo del quemador de copa arriba mencionado mide la eficacia de una composición extintora determinando el porcentaje de volumen mínimo de composición en el aire requerido para extinguir un incendio de prueba. Sin embargo, a menudo es deseable comparar directamente la eficacia antiincendios de una composición extintora experimental (por ejemplo, una cetona fluorada) frente a la eficacia de una composición extintora del estado de la técnica, tal como un agente de extinción de incendios HALON™ 1211 (CF₂ClBr, un bromoclorofluorocarbono). Un modo de realizar dicha comparación es derivando la relación másica de la composición experimental al agente extintor de incendios HALON™ 35 1211 a partir de los porcentajes en volumen de cada composición requeridos para la extinción. La relación másica se puede calcular dividiendo el porcentaje en volumen extintor de la composición experimental por el porcentaje en volumen extintor del agente HALON™ 1211 y multiplicando el cociente resultante (que, conforme a la ley de los gases ideales, representa también la relación de porcentajes molares) por el peso molecular promedio en peso de la composición experimental dividido por el peso molecular de agente HALON™ 1211 (165 g/moles).

*Ensayos*Ejemplos 1-16 y ejemplos comparativos C1-C13

45 En el Ejemplo Comparativo C1, se determinó la concentración extintora (% en volumen en el aire) de agente extintor de incendios HALON™ 1211 utilizando el ensayo del quemador de microcopa.

50 En los Ejemplos 1-16, se determinó también la concentración de extinción de varias cetonas perfluoradas utilizando el ensayo del quemador de microcopa. A continuación se calculó la relación másica con respecto al agente extintor de incendios HALON™ 1211 utilizando el cálculo de la relación másica.

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

60 En los Ejemplos Comparativos C12-C13, se evaluaron dos cetonas fluoradas, que contenían cada una tres átomos de hidrógeno en la cadena de carbono, en términos de su concentración de extinción y de su relación másica con respecto al agente HALON™ 1211.

65 Los resultados de dichas evaluaciones se muestran en la TABLA 1 y se presentan en orden ascendente de “relación másica con respecto al HALON™ 1211”, que representa el parámetro de eficacia comparativa de agente extintor limpio más significativo.

Tabla 1

Ej.	Composición extintora	Peso mol.	Punto de ebullición (°C)	Conc. de ext. (vol %)	Relación másica con respecto al 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	65/35 (peso) relación 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
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 CHFCF ₃	170	-16	6,6	1,90
C6	CF ₃ CF ₂ CF ₃	188	-37	6,5	2,05
C7	CF ₃ (CF ₂) ₂ CF ₃	238	-2	5,3	2,12
C8	CF ₃ (CF ₂) ₄ CF ₃	338	56	4,0	2,27
C9	CF ₃ CF(OCH ₃)CF(CF ₃) ₂	300	72-73	4,5	2,27
C10	C ₄ F ₉ OCH ₃	250	61	6,1	2,52
C11	CF ₃ (CF ₂) ₂ OCH ₃	200	34	7,5	2,52
C12	(CF ₃) ₂ CFC(O)CH ₃	212	53-55	6,8	2,42
C13	CF ₃ (CF ₂) ₃ C(O)CH ₃	262	87	6,3	2,77

- 5 Los datos de la TABLA 1 muestran que las concentraciones extintoras y las relaciones de masa de las cetonas perfluoradas de la presente invención (ver Ejemplos 1-16) generalmente presentan una buena eficacia como composiciones extintoras en comparación con composiciones extintoras de tipo agentes limpios evaluadas como sustitutos de agente extintor de incendios HALON™ (ver Ejemplos Comparativos C2-C11).
- 10 Los datos también demuestran una eficacia extintora de incendios generalmente superior de las perfluorocetonas en comparación con cetonas parcialmente fluoradas con aproximadamente el mismo número de carbonos. Por ejemplo, CF₃(CF₂)₅C(O)CF₃ (Ej. 4) y CF₃C(O)CF(CF₃)₂ (Ej. 5), donde la cetona tiene un grupo trifluorometilo en un lado del grupo carbonilo y tiene un grupo alquilo perfluorado de 3 o 6 carbonos en cada lado, pero tiene un valor de "relación másicas con respecto al HALON™ 1211" (2,17 y 2,19, respectivamente) menor que los correspondientes tanto a (CF₃)₂CFC(O)CH₃ (Ej. Comp. C12) como a CF₃(CF₂)₃C(O)CH₃ (Ej. Comp. C13), que mostraron valores de "relación másicas con respecto al HALON™ 1211" de 2,42 y 2,77, respectivamente, en donde 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 cada lado. Asimismo, la CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ perfluorada (Ej. 1) muestra un valor de "relación másicas con respecto al HALON™ 1211" inferior a la del análogo monohidrido, HCF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂ (Ej. 6) (1,86 frente a 2,20), aunque en el caso de la monohidrido cetona fue superior al de las cetonas trihidrido (Ej. Comp. C12 y C13).

Ejemplos 17-18

- 25 Estos dos ejemplos se realizaron para ilustrar la eficacia antiincendios de una cetona fluorada de la presente invención, CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ (la cetona fluorada preparada en el Ejemplo 1), utilizando un ensayo de chorro a escala completa de supresión manual para un agente extintor limpio.

- 30 Para cada ejemplo, se utilizó un extintor manual HALON™ 1211 Amerex 131b para introducir la composición extintora en el incendio. El extintor se equipó con una manguera de caucho de un diámetro nominal de 1,3 cm (1/2 in) con una boquilla de agente extintor limpio conectada al extremo. En cada caso, la composición se sometió a sobrepresión utilizando nitrógeno seco a 900-1.040 kPa (130-150 psi). La única modificación realizada al equipo extintor estándar fue que el orificio de la boquilla utilizado tenía un diámetro ligeramente mayor (0,70 cm, 0,277 in) que el orificio de la boquilla estándar (0,60 cm, 0,234 in).

Los dos ensayos de extinción de incendios se llevaron a cabo utilizando esencialmente los mismos procedimientos y condiciones que los indicados en la Normativa UL 711, para los escenarios de fuego en plancha 2B y 5B, del modo realizado normalmente para la comprobación de conformidad a la normativa UL Underwriters Laboratories, Inc., Northbrook, Illinois. La única desviación con respecto a dicho procedimiento de ensayo fue que los ensayos de incendio para dichos ejemplos se llevaron a cabo en el exterior. Las dimensiones de las planchas de prueba de incendios para los respectivos incendios fueron 2,5 más grandes que el nivel de capacidad de extinción final. Por ejemplo, un nivel de capacidad de extinción calificado como 2B según la normativa UL requiere que una persona que actúa luchando contra el fuego cualificada para ello sea capaz de extinguir un incendio de 0,46 m² (5 ft²), un nivel de capacidad de extinción calificado como 5B según la norma requiere extinguir un fuego de 1,16 m² (12,5 ft²), etc. En ambos ejemplos, las planchas UL tenían una profundidad de 30 cm (12 in), en la que se introdujeron 10 cm (4,0 in) de agua, sobre la que se introdujeron 5 cm (2 in) de heptano de grado comercial como combustible, dejando un espacio libre de 15 cm (6 in) por encima de la superficie del combustible. Se dejó arder previamente cada incendio durante 60 segundos antes de comenzar la extinción, utilizando un caudal de agente de 0,75-0,80 kg/sec. El tiempo de descarga para la extinción del incendio se registró como la cantidad de agente descargado.

Los resultados de dichas evaluaciones se presentan en la TABLA 2.

Tabla 2

Ej.	Plancha de incendio UL utilizada	Tiempo de incendio previo (seg)	Extinguído ¿(Sí/No)?	Tiempo de descarga (seg)	Agente descargado (kg)	Caudal (kg/ver)
17	UL 2B	60	Y	3,5	2,59	0,74
18	UL 58	60	Y	3,8	2,87	0,78

Los datos de la TABLA 2 muestran que la cetona fluorada dio un buen resultado como agente de extinción de incendios de aplicación en chorro.

Ejemplo 19

Este ejemplo se realizó para evaluar la eficacia antiincendios de una cetona fluorada de la presente invención, CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ (la cetona fluorada preparada en el Ejemplo 1), en una evaluación de inundación total para un agente extintor limpio.

Para esta evaluación, se utilizó 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 llenó un sistema de conducciones fijo, normalmente diseñado para suministrar un agente extintor limpio gaseoso, con una composición líquida a temperatura ambiente y se descargó en la “caja” para extinguir un incendio. Utilizando este sistema y procedimiento modificado, se pudo descargar la cetona fluorada líquida utilizada, CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂, en el recinto de forma indirecta del mismo modo que un agente extintor limpio gaseoso y permitir por lo tanto que el agente líquido extinguiera un fuego obstruido situado remotamente en el recinto.

En este procedimiento modificado, se llenó un cilindro Swagelok Whitey de 2000 ml con 1000 g de CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ y se sometió a sobrepresión con nitrógeno a 0,34 MPa (50 psi [345 kPa]). Al fondo del cilindro se conectó una válvula de ángulo de acero inoxidable Swagelok Whitey SS1RFA-A de 0,6 cm (0,25 in), a la que se conectó un dispositivo de conducción de 86,4 cm (34 in) de valor nominal 6,5 mm (0,25 in) que comprendía una válvula de bola Jamesbury Clincher de 1/4 de vuelta. La conducción se conectó a una boquilla de orificio rectangular Bete NF 0500. La boquilla Bete se instaló de modo que descargara de forma horizontal sobre una pared lateral de la caja equidistante con respecto a dos paredes adyacentes del recinto, en un punto situado 35 cm por debajo del techo del recinto.

El procedimiento de ensayo de incendios seguido fue esencialmente el mismo que el descrito en el ensayo de calentamiento óhmico llevado a cabo por Hughes Associates, Inc., Baltimore, Maryland (ver sección A-3-6 de la edición 2000 de la Asociación Nacional de Protección contra el Fuego, NFPA 2001, Standard for Clean Agent Fire Extinguishing Systems). El tiempo de descarga fue de aproximadamente 50 segundos y se logró la extinción del fuego obstruido utilizando CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ en el transcurso de 35 segundos desde el inicio de la descarga de agente, lo que indicó una buena eficacia como agente extintor limpio de acción por inundación.

Serán evidentes diversas modificaciones y alteraciones de esta invención para los expertos en la materia sin alejarse del alcance y espíritu de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de extinción de un incendio que comprende aplicar a dicho incendio al menos una composición no inflamable que comprende un compuesto de tipo cetona fluorada que contiene hasta dos átomos de hidrógeno y que tiene un punto de ebullición en un intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C, en una cantidad suficiente para extinguir el incendio, en donde la cetona fluorada es al menos un compuesto seleccionado de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$.
- 10 2. Un método de prevención de incendios o de deflagración en un área cerrada que contiene aire que contiene materiales combustibles que comprende introducir en dicho área una composición extintora no inflamable que comprende un compuesto de tipo cetona fluorada según se define en la reivindicación 1 y mantener dicha composición en una cantidad suficiente para suprimir la combustión de materiales combustibles en el área encerrada.
- 15 3. El método de la reivindicación 2, en donde la composición además comprende al menos un agente coextintor seleccionado del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, perfluorocarbonos, perfluoropoliéteres, hidrofluoroéteres, hidrofluoropoliéteres, clorofluorocarbonos, bromofluorocarbonos, bromoclorofluorocarbonos, yodofluorocarbonos, hidrobromofluorocarbonos y mezclas de los mismos.