

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 184**

51 Int. Cl.:

**A62D 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06836797 .8**

96 Fecha de presentación: **01.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1945316**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Composiciones de extinción de incendios y supresión de incendios que comprenden fluorocarbonos insaturados**

30 Prioridad:

**01.11.2005 US 732396 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**05.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**05.12.2012**

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)  
1007 MARKET STREET  
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**NAPPA, MARIO JOSEPH;  
SWEARINGEN, EKATERINA N. y  
SIEVERT, ALLEN CAPRON**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 392 184 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de extinción de incendios y supresión de incendios que comprenden fluorocarbonos insaturados

## REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta aplicación reivindica prioridad a la Solicitud de EE.UU. núm. 60/732.396.

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La descripción en este documento se refiere a composiciones de supresión de incendios que comprenden fluorocarbonos o hidrofluorocarbonos. La descripción en este documento se refiere además al uso de las composiciones de supresión de incendios para supresión, reducción, extinción o inertización de llama.

## FUNDAMENTO DE LA INVENCION

10 Se conocen numerosos agentes y métodos de lucha contra el fuego y pueden seleccionarse para un fuego particular, dependiendo de factores tales como su tamaño, posición y el tipo de materiales combustibles implicados. Los agentes de lucha contra el fuego de hidrocarburos halogenados se han utilizado tradicionalmente en la industria de protección de incendios, en aplicaciones que incluyen aplicaciones de prevención de incendios, que deja una atmósfera respirable en un área cerrada, aplicaciones de inundación total, en donde un recinto se llena completamente  
15 ("inunda") con una cantidad eficaz del agente (por ejemplo, salas de ordenadores, cámaras de almacenamiento, salas de maquinaria de encendido de telecomunicaciones, bibliotecas, archivos de documentos, estaciones de bombeo de oleoductos y similares), o en aplicaciones de canalización en donde el agente se dirige hacia la posición del fuego (por ejemplo, extintores de mano comerciales). Dichos agentes de extinción no son solo eficaces sino que, a diferencia del agua, funcionan además como "agentes de extinción limpia", provocando poco, si alguno, daño al  
20 recinto o sus contenidos.

Los agentes de extinción de hidrocarburo halogenado normalmente más usados han sido los compuestos que contienen bromo, bromotrifluorometano (CF<sub>3</sub>Br, Halón1301) y bromoclorodifluorometano (CF<sub>2</sub>ClBr, Halón1211). Estos halocarburos que contienen bromo son altamente eficaces en la extinción de incendios y pueden dispensarse desde equipo de canalización portátil o desde un sistema de inundación total automático activo o bien de forma manual o  
25 mediante algún método de detección de incendios. Sin embargo, debido a la presencia de átomos de Br y Cl en su estructura molecular, estos compuestos se han asociado con la destrucción del ozono estratosférico ("disminución de la capa de ozono"). El Protocolo de Montreal y las enmiendas acompañantes han mandado que la producción de Halón1211 y 1301 se suspenda.

Así, hay una necesidad en este campo de sustitutos o repuestos para los agentes de extinción de incendios que contienen bromo, usados normalmente. Dichos sustitutos tendrían un bajo potencial de disminución de la capa de ozono (PDO); tendrían la capacidad de extinguir, controlar y prevenir incendios de forma eficaz, por ejemplo, incendios de Clase A (basura, madera o papel), Clase B (líquidos o grasas inflamables), y/o Clase C (equipo eléctrico energizado); y serían "agentes de extinción limpios", es decir, no serían conductores eléctricos, volátiles o gaseosos, y no dejarían residuo después de su uso. Preferiblemente, los sustitutos serán además de baja toxicidad, no  
35 formarán mezclas inflamables en el aire, y tendrán estabilidad térmica y química aceptable para usar en aplicaciones de extinción. Además, los sustitutos adecuados de Halón deberían mostrar un mínimo impacto en el cambio climático, es decir, no contribuirían de forma significativa al calentamiento global, caracterizándose por un bajo potencial de calentamiento global (PCG).

Se han sugerido diversos hidrocarburos fluorados diferentes para usar como agentes de lucha contra el fuego, como se describe por M.L. Robin, "Halogenated Fire Suppression Agents", en *Halon Replacements: Technology and Science*, A.W. Miziolek y W. Tsang, eds., ACS Symposium Series 611, American Chemical Society, Washington, DC, Agosto de 1994, Capítulo 9. Por ejemplo, se han propuesto hidrobromofluorocarbonos (HBFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) como sustitutos para los agentes Halón. Aunque son eficaces como agentes extintores de incendios, y se caracterizan por menores PDOs en comparación a los Halones, los HBFCs y HCFCs aún contribuyen a la destrucción del ozono estratosférico, y como resultado su uso y producción se ha programado para eliminarse gradualmente.  
45

En la Patente de EE.UU. 5.117.917, se describe el uso de perfluorocarbonos (PFCs), por ejemplo, perfluoro-n-butano, como agentes de extinción de incendios. Los PFCs son agentes de extinción de incendios eficaces y no contribuyen a la destrucción del ozono estratosférico (es decir, su PDO es igual a cero). Sin embargo, la estabilidad química y térmica extremadamente alta de los PFCs da por resultado que se caractericen por tiempos de vida atmosférica muy largas. Como resultado de sus largos tiempos de vida atmosférica y su capacidad para absorber radiación infrarroja (IR), los PFCs contribuyen fuertemente al calentamiento global, y se caracterizan por PCGs muy altos.  
50

En la Patente de EE.UU. 5.759.430, se describe el uso de olefinas que contienen bromo como agentes de extinción de incendios. Mientras que algunas olefinas que contienen bromo, por ejemplo 2-bromo-3,3,3-trifluoropropeno (CF<sub>3</sub>CBr=CH<sub>2</sub>) se han descrito por mostrar características de extinción de incendios, otras, por ejemplo bromotrifluo-  
55

roetileno ( $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ ) se han presentado por ser inflamables (Bromotrifluoroetileno MSDS, Air Liquide). Las olefinas que contienen bromo se caracterizan por cortos tiempos de vida atmosférica y bajo PCG, aunque se caracterizan además por bajos PDOs, aunque no cero. Además, la toxicidad relativamente alta de las bromo-olefinas limita gravemente sus aplicaciones.

5 En la Patente de EE.UU. 5.124.053, se describe el uso de hidrofluorocarbonos (HFCs) como agentes de extinción de incendios. Los HFCs se caracterizan por supresión de incendios eficaz, cero PDO, baja toxicidad y son además agentes "limpios", no dejando residuos después de su uso. Los HFCs se caracterizan, sin embargo, por PCGs moderados y contribuyen por tanto de alguna manera al calentamiento global.

10 En la Patente de EE.UU. 6.478.979, se describe el uso de cetonas perfluoradas como agentes de extinción de incendios. Estos compuestos se caracterizan por supresión de incendios eficaz, cero PDO y bajo PCG. Sin embargo, las cetonas perfluoradas se caracterizan también por alta reactividad química (compárese con N.P. Gambarayan, et al. *Angew. Chemie Intern. Ed.*, 5(11), 947 (1966); A.M. Lovelace, et al., *Aliphatic Fluorine Compounds*, ACS Monograph Series, 1958, p. 180). Por ejemplo, la cetona  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  reacciona con agua para formar el altamente ácido, altamente tóxico, y corrosivo perfluoroácido, ácido perfluoropropiónico,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH}$ , dándose además esta reacción de hidrólisis cuando el compuesto se absorbe a través de la interfase pulmón/aire.

15 El documento WO 97/07857 describe métodos de extinción de incendios y mezclas que utilizan perfluorocarbonos insaturados. En particular se describen perfluorocarbonos  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$ .

20 En la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. núm. 2004/0119047, se describe el uso de pentafluoropropeno (HFO-1225) y tetrafluoropropeno (HFO-1234) en equipo de refrigeración. Se proponen además, de paso, como agentes de extinción y supresión de incendios.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

Un aspecto proporciona una composición de supresión de llama que comprende al menos un fluorocarbono o hidrofluorocarbono que tiene la fórmula E- o Z- $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2$ , en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son, de forma independientemente, grupos perfluoroalquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ .

25 Un aspecto adicional proporciona un método de reducción de la capacidad de inflamación de un fluido que comprende añadir la composición de supresión de llama descrita anteriormente al fluido.

Otro aspecto es para un método de supresión de una llama que comprende poner en contacto la llama con un fluido que comprende la composición de supresión de llama descrito anteriormente.

30 Un aspecto es para un método para la extinción o supresión de un incendio en una aplicación de inundación total que comprende:

- (a) proporcionar un agente que comprende la composición de supresión de llama descrita anteriormente;
- (b) disponer el agente en un sistema de descarga presurizado; y
- (c) descargar el agente en un área para extinguir o suprimir incendios en esa área.

35 Un aspecto adicional es para un método de inertización de un área para evitar un incendio o explosión que comprende:

- (a) proporcionar un agente que comprende la composición de supresión de llama descrita anteriormente;
- (b) disponer el agente en un sistema de descarga presurizado; y
- (c) descargar el agente en el área para evitar que se de un incendio o explosión.

40 Otros objetos y ventajas serán evidentes para los expertos en la técnica por referencia a la descripción detallada que sigue en adelante.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

45 Cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como o un intervalo, intervalo preferido, o una lista de valores preferibles superiores o valores preferibles inferiores, se va a entender como que describe de forma específica todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo o valor preferido superior y cualquier límite de intervalo o valor preferido inferior, a pesar de si los intervalos se describen de forma separada. Donde se enumera un intervalo de valores numéricos en este documento, a menos que se afirme otra cosa, el intervalo se pretende que incluya los extremos del mismo, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos enumerados cuando se define un intervalo.

Un aspecto proporciona compuestos que tienen la fórmula E- o Z- $R^1CH=CHR^2$  (Fórmula I), en donde  $R^1$  y  $R^2$  son, de forma independiente, grupos de perfluoroalquilo  $C_1$  a  $C_6$ . Ejemplos de grupos  $R^1$  y  $R^2$  incluyen, aunque no están limitados a,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)_2$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)CF_2CF_3$ ,  $CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C(CF_3)_3$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2C_2F_5$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)CF_2CF_2C_2F_5$  y  $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ . De forma ejemplar, se presentan compuestos de Fórmula I no limitantes en la Tabla 1.

TABLA 1

Código	Estructura	Nombre Químico
F11E	$CF_3CH=CHCF_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno
F12E	$CF_3CH=CHC_2F_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno
F13E	$CF_3CH=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,4,4,5,5,6,6-decafluorohex-2-eno
F13iE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)_2$	1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno
F22E	$C_2F_5CH=CHC_2F_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6-decafluorohex-3-eno
F14E	$CF_3CH=CH(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-2-eno
F14iE	$CF_3CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-2-eno
F14sE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)-C_2F_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-4-(trifluorometil)hex-2-eno
F14tE	$CF_3CH=CHC(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4,4-bis(trifluorometil)pent-2-eno
F23E	$C_2F_5CH=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-3-eno
F23iE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-3-eno
F15E	$CF_3CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-2-eno
F15iE	$CF_3CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-2-eno
F15tE	$CF_3CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,5,5,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hex-2-eno
F24E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-3-eno
F24iE	$C_2F_5CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-3-eno
F24sE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)-C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,6,7,7,7-undecafluoro-5-(trifluorometil)hept-3-eno
F24tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_3$	1,1,1,2,2,6,6,6-octafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno

Los compuestos de Fórmula I pueden prepararse poniendo en contacto un yoduro de perfluoroalquilo de la fórmula  $R^1I$  con una perfluoroalquiltrihidroolefina de la fórmula  $R^2CH=CH_2$  para formar un trihidroyodoperfluoroalcano de la fórmula  $R^1CH_2CHIR^2$ . Este trihidroyodoperfluoroalcano puede entonces deshidroyodarse para formar  $R^1CH=CHR^2$ . De forma alternativa, la olefina  $R^1CH=CHR^2$  puede prepararse por deshidroyodación de un trihidroyodoperfluoroalcano de la fórmula  $R^1CHICH_2R^2$  formado a su vez haciendo reaccionar un yoduro de perfluoroalquilo de la fórmula  $R^2I$  con una perfluoroalquiltrihidroolefina de la fórmula  $R^1CH=CH_2$ .

Dicho contacto de un yoduro de perfluoroalquilo con una perfluoroalquiltrihidroolefina puede tener lugar en modo de cargas combinando los reactivos en un recipiente de reacción adecuado capaz de operar bajo la presión autógena de los reactivos y productos a la temperatura de reacción. Los recipientes de reacción adecuados incluyen aquellos fabricados a partir de aceros inoxidables, en particular del tipo austénico, y las bien conocidas aleaciones altas en níquel tales como aleaciones de níquel-cobre Monel®, aleaciones con base de níquel Hastelloy® y aleaciones de níquel-cromo Inconel®.

De forma alternativa, la reacción puede llevarse a cabo en un modo de semi-carga en que el reactivo de perfluoroalquiltrihidroolefina se añade al reactivo de yoduro de perfluoroalquilo por medio de un aparato de adición adecuado tal como una bomba.

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

Las temperaturas preferidas para poner en contacto dicho yoduro de perfluoroalquilo con dicha perfluoroalquiltrihidroolefina están preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 150°C a 300°C, preferiblemente de aproximadamente 170°C a aproximadamente 250°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C.

Los tiempos de contacto adecuados para la reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina son de aproximadamente 0,5 horas a 18 horas, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 horas.

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

10 La etapa de deshidroyodación se lleva a cabo poniendo en contacto el trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica. Las sustancias básicas adecuadas incluyen hidróxidos de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido de potasio), óxido de metal alcalino (por ejemplo, óxido sódico), hidróxidos de metal alcalinotérreo (por ejemplo, hidróxido de calcio), óxidos de metal alcalinotérreo (por ejemplo, óxido de calcio), alcóxidos de metal alcalino (por ejemplo, metóxido sódico o etóxido sódico), amoniaco acuoso, amida sódica o mezclas de sustancias básicas tales como cal sodada. Son sustancias básicas preferidas hidróxido sódico e hidróxido de potasio.

15 Dicho contacto del trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica puede tener lugar en la fase líquida, preferiblemente en presencia de un disolvente capaz de disolver al menos una parte de ambos reactivos. Disolventes adecuados para la etapa de deshidroyodación incluyen uno o más disolventes orgánicos polares tales como alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y butanol terciario), nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo o adiponitrilo), sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o sulfolano. La elección del disolvente puede depender del punto de ebullición del producto y la facilidad de separación de trazas del disolvente a partir del producto durante la purificación.

20 Típicamente, el etanol o el isopropanol son buenos disolventes para la reacción.

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

25 Temperaturas adecuadas para la reacción de deshidroyodación son de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C. La reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo a presión ambiente o a presión reducida o elevada. Son dignas de mención las reacciones de deshidroyodación en que el compuesto de Fórmula I se destila del recipiente de reacción mientras se forma.

30 De forma alternativa, la reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo poniendo en contacto una disolución acuosa de dicha sustancia básica con una disolución del trihidroyodoperfluoroalcano en uno o más disolventes orgánicos de menor polaridad tal como un alcano (por ejemplo, hexano, heptano u octano), hidrocarburo aromático (por ejemplo, tolueno), hidrocarburo halogenado (por ejemplo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o percloroetileno), o éter (por ejemplo, dietiléter, metil-terc-butil-éter, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, diglima o tetraglima), en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Catalizadores de transferencia de fase adecuados incluyen haluros de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio, hidrosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de trietilbencilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio y cloruro de tricapriliilmetilamonio), haluros de fosfonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de tetrafenilfosfonio), y los compuestos de éter cíclico conocidos en la técnica como éteres corona (por ejemplo, 18-corona-6 y 15-corona-5).

40 De forma alternativa, la reacción de deshidroyodación puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente añadiendo el trihidroyodoperfluoroalcano a una sustancia básica sólida o líquida.

45 Tiempos de reacción adecuados para las reacciones de deshidroyodación son de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente seis horas o más dependiendo de la solubilidad de los reactivos. Típicamente, la reacción de deshidroyodación es rápida y necesita aproximadamente 30 minutos a aproximadamente tres horas para completarse.

El compuesto de fórmula I puede recuperarse a partir de la mezcla de reacción de deshidroyodación por separación de fases después de la adición de agua, por destilación o por combinación de las mismas.

Las composiciones de la presente descripción pueden comprender un único compuesto de Fórmula I, por ejemplo, uno de los compuestos en la Tabla 1, o puede comprender una combinación de compuestos de Fórmula I.

50 Las composiciones de la presente descripción pueden comprender un único compuesto como se enumera, por ejemplo, en la Tabla 1, o pueden comprender una combinación de compuestos de la Tabla 1. De forma adicional, muchos de los compuestos en la Tabla 1 pueden existir como isómeros configuracionales o estereoisómeros diferentes. La presente descripción se pretende que incluya todos los isómeros configuracionales sencillos, estereoisómeros sencillos, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, F11E ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ) pretender representar el isómero E, el isómero Z o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier grado. Otro ejemplo es F24E ( $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{n-C}_4\text{F}_9)$ ) por el que se representa el isómero E, el isómero Z o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier grado.

La presente invención se refiere además a un método para reemplazar o sustituir el agente de extinción de incendios que tiene un PCG de aproximadamente 150 o más, o un agente con PCG alto en un sistema de protección de incendios, con una composición que tiene un PCG menor. Un método comprende proporcionar una composición que comprende al menos una fluoroolefina de la presente invención como el reemplazo. En otra realización de la presente invención, el agente que tiene un menor PCG que la composición a reemplazar o sustituir se usa para suprimir, extinguir o prevenir un incendio.

Los potenciales de calentamiento global (PCGs) son un índice para estimar la contribución relativa al calentamiento global debido a la emisión atmosférica de un kilogramo de un gas invernadero particular en comparación con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El PCG puede calcularse para diferentes horizontes de tiempo que muestran el efecto del tiempo de vida atmosférico para un gas dado. El PCG para el horizonte de tiempo de 100 años es normalmente el valor de referencia.

Un agente de protección de incendios de alto PCG (extinción, supresión, inertización o prevención) sería cualquier compuesto capaz de funcionar como un agente y que tenga un PCG en el horizonte de tiempo de 100 años de aproximadamente 1000 o más, de forma alternativa 500 o más, 150 o más, 100 o más o 50 o más. Los agentes de protección contra incendios que se necesitan sustituir, en base a los cálculos de PCG publicados por el Panel Inter-gubernamental del Cambio Climático (PICC), incluyen aunque no se limitan a HFC-227ea.

La presente invención proporcionará composiciones que tienen cero o bajo potencial de disminución de la capa de ozono y bajo potencial de calentamiento global (PCG). Las fluoroolefinas de la presente invención o mezclas de fluoroolefinas de esta invención con otras composiciones de extinción de incendios tendrán potenciales de calentamiento global que son menores que muchos agentes de protección de incendios de hidrofurocarbono usados actualmente. Típicamente, se espera que las fluoroolefinas de la presente invención tengan PCG de menos que aproximadamente 25. Un aspecto de la presente invención es proporcionar un agente con un potencial de calentamiento global de menos que 1000, menos que 500, menos que 150, menos que 100 o menos que 50. Otro aspecto de la presente invención es reducir el PCG global de agentes de protección de incendios añadiendo fluoroolefinas a dichos agentes.

Las actuales composiciones tienen además de forma preferible un Potencial de Disminución de la Capa de Ozono (PDO) de no más que 0,05, más preferiblemente no más que 0,02 e incluso más preferiblemente aproximadamente cero. Como se usa en este documento, "PDO" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

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

En una realización preferida, los compuestos de la presente descripción son útiles en la supresión, reducción, extinción o inertización de incendios (composiciones de supresión de llama de forma colectiva).

Además de los compuestos inventivos descritos anteriormente, los compuestos presentados en la Tabla 2 pueden usarse en composiciones de supresión de llama.

Tabla 2

Código	Estructura	Nombre IUPAC
FC-1318my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,4-octafluorobut-2-eno
FC-1318cy	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,3,4,4,4-octafluorobut-1-eno
HFC-1327my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobut-2-eno
HFC-1327cz	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,4-heptafluorobut-1-eno
HFC-1327ye	$\text{CHF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$	1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327py	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno
HFC-1327cye	$\text{CF}_2=\text{CFCHFCF}_3$	1,1,2,3,4,4,4-heptafluorobut-1-eno
HFC-1327cyc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4-heptafluorobut-1-eno
HFC-1327ey	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,4-heptafluorobut-1-eno
HFC-1327ct	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{CF}_3$	2-(difluorometil)-1,1,3,3,3-pentafluoroprop-1-eno
HFC-1327et	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)prop-1-eno

ES 2 392 184 T3

Código	Estructura	Nombre IUPAC
HFC-1336fy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoropent-1-eno
HFC-1336qc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,2,3,3,4-hexafluorobut-1-eno
HFC-1336qy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4-hexafluorobut-2-eno
HFC-1336ze	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,4-hexafluorobut-1-eno
HFC-1336pz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4,4-hexafluorobut-2-eno
HFC-1336pe	$\text{CHF}_2\text{CHFCF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluorobut-1-eno
HFC-1336eye	$\text{CHF}=\text{CFCHFCF}_3$	1,2,3,4,4,4-hexafluorobut-1-eno
HFC-1336ze	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336mzy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,4-hexafluorobut-2-eno
HFC-1336czc	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$	1,1,3,3,4,4-hexafluorobut-1-eno
HFC-1336eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4-hexafluorobut-1-eno
HFC-1336cyf	$\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,1,2,4,4,4-hexafluorobut-1-eno
HFC-1336cze	$\text{CF}_2=\text{CHCHFCF}_3$	1,1,3,4,4,4-hexafluorobut-1-eno
HFC-1336ft	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)prop-1-eno
HFC-1429mzt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)but-2-eno
HFC-1429eyy	$\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)but-1-eno
HFC-1429cyz	$\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)but-1-eno
HFC-1429czy	$\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)but-1-eno
HFC-1429myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoropent-2-eno
HFC-1429mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoropent-2-eno
HFC-1429eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropent-1-eno
HFC-1429czc	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropent-1-eno
HFC-1429cycc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5-nonafluoropent-1-eno
HFC-1429pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoropent-2-eno
HFC-1429myyc	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5-nonafluoropent-2-eno
HFC-1429myye	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoropent-2-eno
HFC-1438ezcc	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,5,5,5-octafluoropent-1-eno
HFC-1438etme	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$	1,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)but-1-eno
HFC-1438ftmc	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)but-1-eno
HFC-1438czz	$\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,4,4,4-pentafluoro-4-(trifluorometil)but-1-eno
HFC-1438ezy	$\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,3,4,4,4-pentafluoro-4-(trifluorometil)but-1-eno
HFC-1438ctmf	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)but-1-eno
PFBE (HFC-1549fzcc)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohex-1-eno
HFC-1549czcf	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,5,5,6,6,6-nonafluorohex-1-eno
HFC-1549myzf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,6-nonafluorohex-2-eno
HFC-1549fzt	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)but-1-eno
HFC-1549mmtm	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-1-(trifluorometil)but-2-eno
HFC-1549ctmfe	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$	1,1,4,5,5,5-hexafluoro-2-(trifluorometil)but-1-eno

Código	Estructura	Nombre IUPAC
HFC-1549ctsc	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-metilpent-1-eno
HFC-1549etsf	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,4,4,5,5,5-hexafluoro-3-(trifluorometil)pent-1-eno
HFC-1549fzym	$\text{CH}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,4,4,5,5,5-hexafluoro-3-(trifluorometil)pent-1-eno
HFC-1549fycz	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)pent-1-eno
HFC-1549mytp	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metilpent-2-eno
HFC-1549mzzz	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno
FC-141-10myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno
HFC-152-11mmyyz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno
HFC-152-11mmtz	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-151-12myyc	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluorohex-2-eno
HFC-151-12ctmc	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-(trifluorometil)pent-1-eno
HFC-151-12cycym	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)pent-1-eno
HFC-151-12cyyyym	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno
HFC-151-12mytm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-(trifluorometil)pent-2-eno
HFC-151-12mmtym	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-(trifluorometil)pent-1-eno
HFC-151-12cytmm	$\text{CF}_2=\text{CFC}(\text{CF}_3)_3$	1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3,3-bis(trifluorometil)but-1-eno
HFC-151-12ctmym	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)but-1-eno
HFC-151-12cycc	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluorohex-1-eno
HFC-151-12mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluorohex-3-eno
HFC-151-12mmt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)but-2-eno
HFC-153-10czccc	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	1,1,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorohex-1-eno
HFC-153-10eyccc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorohex-1-eno
HFC-153-10mzycc	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6-decafluorohex-2-eno
HFC-153-10ctmf	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-(trifluorometil)pent-1-eno
HFC-153-10mmtyc	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,5,5,5-heptafluoro-2-(trifluorometil)pent-2-eno
HFC-153-10mzyz	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,3,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno
FC-C-1316cc	Ciclo- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}-$	Hexafluorociclobuteno
FC-C-1418y	Ciclo- $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$	Octafluorociclopenteno
FC-C-151-10y	Ciclo- $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	Decafluorociclohexano

Los compuestos enumerados en la Tabla 2 están disponibles comercialmente o pueden prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica o como se describe en este documento.

5 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ) puede prepararse a partir de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano ( $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$ ) mediante reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60°C. La síntesis de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano puede llevarse a cabo por reacción de yoduro de perfluorometilo ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) y 3,3,3-trifluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ) a aproximadamente 200°C bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno ( $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$ ) puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3,4-heptafluorobutano ( $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$ ) usando KOH sólido.

10 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno ( $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{F}$ ) puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,4,4-heptafluorobutano ( $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) usando KOH sólido.

1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$ ) puede prepararse por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4,4-heptafluorobutano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ) usando KOH sólido.



Las composiciones de supresión de llama de la presente descripción pueden comprender una combinación de compuestos de la Tabla 2 y la Fórmula I.

Adicionalmente, muchos de los compuestos en la Tabla 2 pueden existir como isómeros configuracionales o estereoisómeros diferentes. Cuando el isómero específico no se designa, se entiende que la presente descripción incluye todos los isómeros configuracionales individuales, estereoisómeros individuales o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoropent-2-eno se entiende que representa el isómero E, el isómero Z, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier grado. Otro ejemplo es HFC-1336p, por el que se representa el isómero E, el isómero Z, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier grado.

La cantidad de los fluorocarbonos (FC) o hidrofluorocarbonos (HFC) contenidos en las actuales composiciones de supresión de llama (a partir de, por ejemplo, la Fórmula I, Tabla 1 o Tabla 2) pueden variar ampliamente, dependiendo de la aplicación particular, y las composiciones que contienen más que cantidades traza y menos que el 100% del compuesto están dentro de la amplitud del alcance de la presente descripción. Como se reconocerá por los expertos en la técnica, la cantidad añadida dependerá, al menos en parte, del grado al que el fluido es inflamable y el grado al que se desea reducir la capacidad de inflamación del mismo. En ciertas realizaciones preferidas, la cantidad de composición de supresión de llama añadida al fluido inflamable es eficaz para dar el fluido no inflamable resultante. Dependiendo del espacio o área protegida, podrían haberse introducido cantidades adicionales de composición de supresión de llama debido al escape o difusión para alcanzar y mantener la concentración final apropiada en alguna etapa de la operación.

Los actuales supresores de llama pueden ser sólidos, líquidos o gases bajo condiciones ambiente, aunque se utilizan preferiblemente para los actuales métodos de supresión, reducción, extinción o inertización de incendios, tanto en estado líquido como gaseoso (o ambos). Así, normalmente se utilizan preferiblemente compuestos sólidos después de la transformación a líquido y/o gas a través de fusión, sublimación o disolución en un co-agente líquido. Dicha transformación puede darse por exposición del compuesto al calor de un incendio.

Un aspecto proporciona métodos para reducir la capacidad de inflamación de un fluido, comprendiendo dichos métodos la adición de una composición de supresión de llama de la presente descripción a dicho fluido. La capacidad de inflamación asociada con cualquiera de un amplio intervalo de fluidos inflamables puede reducirse según la presente descripción. Por ejemplo, la capacidad de inflamación asociada con fluidos tales como óxido de etileno, hidrofluorocarbonos inflamables, e hidrocarburos que incluyen, por ejemplo, 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), difluorometano (HFC-32), propano, hexano, octano y similares, puede reducirse según la presente descripción. Para los propósitos de la presente descripción, un fluido inflamable puede ser cualquier fluido que muestre intervalos de capacidad de inflamación en aire como se mide por medio de cualquier método de ensayo convencional estándar, tal como la norma ASTM E-681 y similares.

Un aspecto adicional proporciona métodos para suprimir una llama, comprendiendo dichos métodos la puesta en contacto de una llama con un fluido que comprende una composición de supresión de llama de la presente descripción. Puede usarse cualquier método adecuado para poner en contacto la llama con la presente composición. Por ejemplo, una composición de supresión de llama de la presente descripción puede pulverizarse, verterse y similares, en la llama, o al menos una parte de la llama puede sumergirse en la composición de supresión de llama. A la luz de las enseñanzas de este documento, los expertos en la técnica serán capaces de adaptar fácilmente una variedad de aparatos y métodos convencionales de supresión de llama para el uso en la presente descripción.

Una realización adicional proporciona métodos para extinguir o suprimir un incendio en una aplicación de inundación total que comprende el proporcionar un agente que comprende una composición de supresión de llama de la presente descripción; disponer el agente en un sistema de descarga presurizado; y descargar el agente en un área para extinguir o suprimir incendios en esa área.

Otra realización proporciona métodos para inertizar un área para prevenir un incendio o explosión que comprende proporcionar un agente que comprende una composición de supresión de llama de la presente descripción; disponer el agente en un sistema de descarga presurizado; y descargar el agente en el área para prevenir que se de un incendio o una explosión.

El término "extinción" se usa normalmente para denotar la completa eliminación de un incendio; mientras, "supresión" se usa a menudo para denotar la reducción, aunque no necesariamente la eliminación total, de un incendio o explosión. Como se usan en este documento, los términos "extinción" y "supresión" se usarán de forma intercambiable. Hay cuatro tipos generales de aplicaciones de protección de incendios y explosión de halocarbonos. (1) En aplicaciones de extinción y/o supresión de incendios por inundación total, el agente se descarga en un espacio cerrado para alcanzar una concentración suficiente para extinguir o suprimir un incendio existente. Esto se hace a menudo, aunque no siempre, mediante un sistema automático, que detecta el incendio y después descarga automáticamente el agente de extinción para llenar el espacio con la concentración de un agente gaseoso o líquido volátil evaporado a la concentración necesaria para suprimir o extinguir el incendio contenido. El uso por inundación total incluye la protección de espacios cerrados, potencialmente ocupados, tales como salas de ordenadores además de espacios especializados, a menudo no ocupados, tales como góndolas de motor de aviones y compartimientos de motor en vehículos. (2) En aplicaciones por canalización, el agente se aplica directamente en un incendio o en la

región de un incendio. Esto se lleva a cabo normalmente usando unidades con ruedas o portátiles operadas de forma manual. Un segundo método, incluido como una aplicación por canalización, usa un sistema "localizado", que descarga agente hacia un incendio desde una o más boquillas fijas. Los sistemas localizados pueden activarse o bien de forma manual o automática. (3) En supresión de explosión, un fluorocarbono o hidrofluorocarbono de la presente descripción se descarga para suprimir una explosión que ya se ha iniciado. El término "supresión" se usa normalmente en esta aplicación porque la explosión es normalmente auto-limitante. Sin embargo, el uso de este término no necesariamente implica que la explosión no se extinga mediante el agente. En esta aplicación, se usa normalmente un detector para detectar una bola de fuego en expansión procedente de una explosión, y el agente se descarga rápidamente para suprimir la explosión. La supresión de la explosión se usa principalmente, aunque no únicamente, en aplicaciones de defensa. (4) En la inertización, se descarga un fluorocarbono o hidrofluorocarbono de la presente descripción en un espacio cerrado para evitar que se inicie una explosión o un incendio. A menudo, se usa un sistema similar o idéntico al usado para la extinción o supresión de un incendio por inundación total. Normalmente, se detecta la presencia de una condición peligrosa (por ejemplo, concentraciones peligrosas de gases inflamables o explosivos), y el fluorocarbono o hidrofluorocarbono de la presente descripción se descarga entonces para evitar que se de la explosión o incendio hasta que la condición pueda remediarse. Además, en aplicaciones de prevención de incendios por agentes de extinción, el agente se dirige a un área cerrada por la detección de un peligro potencial, tal como un a brasa latente o un fuego cercano aunque no dentro de un área cerrada. En estas aplicaciones, la atmósfera en el área cerrada no sostendrá o iniciará la combustión aunque permanece respirable.

El método de extinción puede llevarse a cabo introduciendo la composición en un área circundante al incendio. Cualquiera de los métodos conocidos de introducción puede utilizarse con tal que se midan cantidades apropiadas de la composición en el área cerrada a intervalos apropiados. Por ejemplo, puede introducirse una composición por canalización, por ejemplo, usando equipo de extinción de incendios portátil (o fijo) convencional; por nebulización; o por inundación total, por ejemplo, liberando (usando tuberías, válvulas y controles apropiados) la composición en un área cerrada circundante al incendio. La composición puede combinarse opcionalmente con un propulsor inerte, por ejemplo, nitrógeno, argón, productos de descomposición de polímeros de glicidilazida o dióxido de carbono, para aumentar la velocidad de descarga de la composición desde el equipo de canalización o inundación utilizado.

Preferiblemente, el procedimiento de extinción implica introducir un supresor de llama de la presente descripción a un incendio o llama en una cantidad suficiente para extinguir el incendio o la llama. Un experto en este campo reconocerá que la cantidad de supresor de llama necesaria para extinguir un incendio particular dependerá de la naturaleza y extensión del peligro. Cuando el supresor de llama se va a introducir por inundación total, los datos del ensayo del quemador de taza es útil para determinar la cantidad o concentración de supresor de llama necesario para extinguir un tipo particular de incendio.

Los ensayos de laboratorio útiles para determinar los intervalos de concentración eficaz de composiciones de supresión de llama cuando se usan en conjunto con la extinción o supresión de un incendio en una aplicación por inundación total o inertización de incendios, se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. núm. 5.759.430.

Los actuales supresores de llama pueden utilizarse adicionalmente en combinación con un propulsor (por ejemplo, para expulsar un supresor de llama líquido desde un recipiente sellado), donde el propulsor puede ser moderadamente inflamable o inflamable, con tal que la composición resultante que comprende el supresor de llama y dicho propulsor no sea inflamable.

Todas las composiciones y métodos descritos y reivindicados en este documento pueden hacerse y ejecutarse sin experimentación indebida a la luz de la presente descripción. Aunque las composiciones y métodos de esta descripción se han descrito en términos de realizaciones preferidas, será evidente a los expertos en la técnica que pueden aplicarse variaciones a las composiciones y métodos y en las etapas o en la secuencia de etapas del método descrito en este documento sin separarse del alcance de la presente descripción. Más específicamente, será evidente que ciertos agentes que están relacionados químicamente pueden sustituirse por los agentes descritos en este documento mientras puedan alcanzarse resultados iguales o similares. Todos los sustitutos similares dichos y modificaciones evidentes a los expertos en la técnica pueden considerarse que están dentro del alcance de la presente descripción como se define por las reivindicaciones anexas.

### **Ejemplos**

La presente descripción se define adicionalmente en los siguientes Ejemplos. Debe entenderse que estos Ejemplos, aunque indican realizaciones preferidas, se dan solo por medio de ilustración. A partir de la discusión anterior y estos Ejemplos, un experto en la técnica puede establecer las características preferidas, y sin separarse del espíritu y alcance de las mismas, puede hacer diversos cambios y modificaciones para adaptarlas a diversos usos y condiciones.

#### **Ejemplo 1**

Síntesis de 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-2-eno (F14E)

Síntesis de  $C_4F_9CH_2CHICF_3$

Se añadieron yoduro de perfluoro-n-butilo (180,1 gm, 0,52 moles) y 3,3,3-trifluoropropeno (25,0 gm, 0,26 moles) a un tubo agitador Hastelloy™ de 400 ml y se calentó a 200°C durante 8 horas bajo presión autógena, que aumentó a un máximo de 428 PSI. El producto se recogió a temperatura ambiente. La reacción anterior se llevó a cabo de nuevo a estas condiciones y los productos se combinaron. Se repitió entonces doblando la cantidad de yoduro de perfluoro-n-butilo y 3,3,3-trifluoropropeno en el mismo reactor de 400 ml. En este caso la presión aumentó a 573 PSI. Los productos de las tres reacciones se combinaron y se destilaron para dar 322,4 gm de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CHICF<sub>3</sub> (52,2°/35 mm) en rendimiento del 70%.

#### Conversión de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CHICF<sub>3</sub> a F14E

Se añadió C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CHICF<sub>3</sub> (322,4 gm, 0,73 moles) en gotas por medio de un embudo de adición a un matraz de fondo redondo de 2L equipado con una barra de agitación y conectado a una columna de destilación empaquetada y una montera de alambique. El matraz contenía alcohol isopropílico (95 ml), KOH (303,7 gm, 0,54 moles) y agua (303 ml). El producto se recogió, se lavó con metabisulfito sódico, agua, se secó con MgSO<sub>4</sub> y se destiló a través de una columna de 6" llena con hélices de cristal. El producto, F14E (173,4 gm, 76%) hierve a 78,2°C. Se caracterizó por <sup>19</sup>F RMN (δ -66,7 (CF<sub>3</sub>, m, 3F), -81,7 (CF<sub>3</sub>, m 3F), -124,8 (CF<sub>2</sub>, m, 2F), -126,4 (CF<sub>2</sub>, m, 2F) y -114,9 ppm (CF<sub>2</sub>, m, 2F)) <sup>1</sup>H RMN (δ 6,45) en disolución de cloroformo-d.

#### Ejemplo 2

##### Síntesis de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8-tetraedecafluorooct-3-eno (F24E)

##### Síntesis de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHICH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>

Se añadieron yoduro de perfluoroetilo (220 gm, 0,895 moles) y 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohex-1-eno (123 gm, 0,50 moles) a un tubo agitador Hastelloy™ de 400 ml y se calentó a 200°C durante 10 horas bajo presión autógena. El producto de esto y otros dos llevados a cabo bajo condiciones similares se combinaron y se lavaron con dos partes de 200 mL de bisulfito sódico acuoso al 10% en peso. La fase orgánica se secó sobre cloruro de calcio y después se destiló para dar 277,4 gm de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHICH<sub>2</sub>CHICF<sub>3</sub> (79-81°C/67-68 mm de Hg) en rendimiento del 37%.

#### Conversión de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHICH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> a F24E

Un matraz de fondo redondo de 1L equipado con un agitador mecánico, embudo adicional, condensador y termopar, se cargó con C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHICH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (277,4 gm, 0,56 moles) e isopropanol (217,8 g). El embudo de adición se cargó con una disolución de hidróxido de potasio (74,5 g, 1,13 moles) disueltos en 83,8 g de agua. La disolución de KOH se añadió en gotas al matraz con una agitación rápida durante el transcurso de aproximadamente una hora mientras la temperatura se aumentaba lentamente de 21°C a 42°C. La masa de reacción se diluyó con agua y el producto se recuperó por separación de fases. El producto se lavó con partes de 50 mL de bisulfito sódico acuoso al 10% en peso y agua, se secó sobre cloruro de calcio, y después se destiló a presión atmosférica. El producto, F24E (128,7 gm, 63%) hierve a 95,5°C. Se caracterizó por <sup>19</sup>F RMN (δ -81,6 (CF<sub>3</sub>, m, 3F), -85,4 (CF<sub>3</sub>, m 3F), -114,7 (CF<sub>2</sub>, m, 2F), -118,1 (CF<sub>2</sub>, m, 2F), -124,8 ppm (CF<sub>2</sub>, m, 2F), -126,3 ppm (CF<sub>2</sub>, m, 2F)) y <sup>1</sup>H RMN (δ 6,48) en disolución de cloroformo-d.

#### Ejemplo 3

##### Síntesis de CF<sub>3</sub>CH=CHCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

##### Síntesis de CF<sub>3</sub>CHICH<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Se añadieron (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFI (265 gm, 0,9 moles) y 3,3,3-trifluoropropeno (44,0 gm, 0,45 moles) a un tubo agitador Hastelloy™ de 400 ml y se calentó a 200°C durante 8 horas bajo presión autógena, que aumentó a un máximo de 585 psi. El producto se recogió a temperatura ambiente para dar 110 gm de (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH<sub>2</sub>CHICF<sub>3</sub> (76-77°C/200 mm) en rendimiento de 62%.

#### Conversión de (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH<sub>2</sub>CHICF<sub>3</sub> a F13iE

Se añadió lentamente en gotas (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH<sub>2</sub>CHICF<sub>3</sub> (109 gm, 0,28 moles) por medio de un embudo de adición a un matraz de fondo redondo de 500 ml calentado a 42°C, equipado con barra de agitación y conectado a una columna de destilación de corto recorrido y trampa de hielo seco. El matraz contenía alcohol isopropílico (50 ml), KOH (109 gm, 1,96 moles) y agua (109 ml). Durante la adición, la temperatura aumentó de 42 a 55°C. Después de poner a reflujo durante 30 minutos, la temperatura en el matraz aumentó a 62°C. El producto se recogió, se lavó con agua, se secó con MgSO<sub>4</sub> y se destiló. El producto, F13iE (41 gm, 55%), hierve a 48-50°C y se caracterizó por <sup>19</sup>F RMN (δ -187,6 (CF, m 1F), -77,1 (CF<sub>3</sub>, m 6F), -66,3 (CF<sub>3</sub>, m 3F) en disolución de cloroformo-d.

Ejemplo 4Concentración de Extinción de Incendio

5 Las concentraciones de extinción de incendios de F14E, F11E y F12E se determinaron mediante el método de Quemador de Taza ICI; los resultados se muestran en la Tabla 3. Este método se describe en "Measurement of Flame-Extinguishing Concentrations" R. Hirst y K. Booth, Fire Technology, vol. 13(4):296-315 (1977).

10 De forma específica, una corriente de aire se pasa a 40 litros/minuto a través de una chimenea exterior (8,5 cm, D.I. por 53 cm de alto) desde un distribuidor de bolitas de cristal en su base. Un quemador de taza de combustible (3,1 cm de D.E. y 2,15 de D.I.) se coloca en la chimenea a 30,5 cm por debajo del borde superior de la chimenea. El agente de extinción de incendios se añade a la corriente de aire antes de su entrada en el distribuidor de bolitas de cristal mientras el caudal de aire se mantiene a 40 litros/minuto para todos los ensayos. Los caudales de aire y agente se miden usando rotámetros calibrados.

15 El ensayo se lleva a cabo ajustando el nivel de combustible (n-heptano) en el contenedor para llevar el nivel de combustible líquido en el quemador de taza justo hasta el borde del cristal molido en la taza del quemador. Con el caudal de aire mantenido a 40 litros/minuto, el combustible en el quemador de taza se enciende. El agente de extinción de incendios se añade en incrementos medidos hasta que la llama se extingue.

La concentración de extinción de incendios se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración de extinción} = (F1/(F1 + F2)) \times 100$$

donde F1 es el caudal de agente y F2 es el caudal de aire.

Tabla 3

AGENTE DE EXTINCIÓN DE INCENDIOS	CONCENTRACIÓN DE EXTINCIÓN DE INCENDIOS (% de vol. en aire)
CF <sub>3</sub> CH=CHCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (F14E)	4,7%
CF <sub>3</sub> CH=CHCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (F12E)	6,0%
CF <sub>3</sub> CH=CHCF <sub>3</sub> (F11E)	5,6%
COMPARATIVA	
CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (HFC-227ea)	7,3%
CF <sub>3</sub> CHFCHF <sub>2</sub> (HFC-236ea)	10,2%
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl (HCFC-235cb)	6,2%
CF <sub>4</sub>	20,5%
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	8,7%
CF <sub>3</sub> Br (Halón1301)	4,2%
CF <sub>2</sub> ClBr (Halón1211)	6,2%
CHF <sub>2</sub> Cl	13,6%

20 Ejemplo 5. Estudio de toxicidad de F12E

Los estudios de toxicidad se llevaron a cabo en F12E. Se evaluó la letalidad aguda con ratas mediante exposición a vapores de F12E durante 4 horas y la observación sobre un periodo de recuperación de 14 días. Se encontró que el ALC de 4 horas era mayor que 8.210 ppm, indicando que F12E es de baja toxicidad aguda.

25 La toxicidad genética se determinó mediante el ensayo de Ames usando cepas de Salmonella typhimurium TA100, TA1535, TA97a y TA98; y cepa de Escherichia coli WP2 uvrA(PKM101) expuestas a los compuestos de fluorocarbono en presencia y ausencia de un sistema de activación metabólica. Se encontró que F12E daba un resultado negativo en el ensayo de Ames, es decir, no mostraba toxicidad genética. Los resultados para F12E se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Ensayo de toxicidad de F12E

<u>Ensayo</u>	<u>Resultados</u>
Letalidad aguda	ALC de 4 horas > 8.210 ppm
Ensayo de Ames	Negativo (pasado)

La descripción escrita anteriormente es solo una forma ejemplar de la invención, cuyas limitaciones se van a encontrar únicamente en las siguientes reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de supresión de llama que comprende al menos un hidrofluorocarbono que tiene la fórmula E- o Z- $R^1CH=CHR^2$ , en donde  $R^1$  y  $R^2$  son, de forma independiente, grupos de perfluoroalquilo  $C_1$  a  $C_6$ .
- 5 2. La composición de supresión de llama según la reivindicación 1, en donde  $R^1$  y  $R^2$  son, de forma independiente,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)_2$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)CF_2CF_3$ ,  $CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C(CF_3)_3$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2C_2F_5$ ,  $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $CF(CF_3)CF_2CF_2C_2F_5$  o  $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ .
3. La composición de supresión de llama según la reivindicación 1, en donde el hidrofluorocarbono se selecciona del grupo que consiste en E- $CF_3CH=CHCF_3$ , Z- $CF_3CH=CHCF_3$ , E- $CF_3CH=CHC_2F_5$  o Z- $CF_3CH=CHC_2F_5$ .