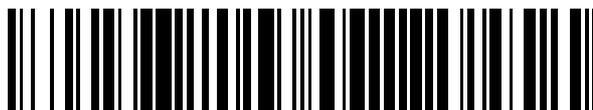


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 807**

51 Int. Cl.:

A62D 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2008 PCT/US2008/079796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2009 WO09052088**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2008 E 08839735 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2217337**

54 Título: **Poli(1,6)glucósidos de fluoroalqueno**

30 Prioridad:

16.10.2007 US 980323 P

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

30.01.2017

73 Titular/es:

**TYCO FIRE PRODUCTS LP (100.0%)
1400 Pennbrook Parkway
Lansdale, PA 19446, US**

72 Inventor/es:

MICHAEL, JEFFREY D.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 598 807 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

Poli(1,6)glucósidos de fluoroalquenilo

5 **Solicitudes relacionadas****Campo técnico**

10 Esta divulgación se refiere a los compuestos fluorados, a composiciones de extinción de incendios que comprenden compuestos fluorados y a métodos para la extinción, control o prevención de incendios mediante el uso de tales composiciones. En particular, se refiere a fluoroalquenilo poli[1,6]glucósidos.

Antecedentes

15 Los concentrados de espuma de extinción de incendios son mezclas de agentes espumantes, disolventes y otros aditivos. Estos concentrados están destinados a mezclarse con agua, espumar la solución resultante por medios mecánicos, y proyectar la espuma sobre la superficie de un líquido que está ardiendo. Una clase particular de concentrados de espuma de extinción de incendios se conoce como espuma formadora de película acuosa (AFFF). Los concentrados de AFFF tienen la cualidad de que pueden extenderse sobre una película acuosa sobre la
20 superficie de líquidos de hidrocarburos, mejorando de la velocidad de extinción de los incendios de combustible y de disolvente. Los tensioactivos añadidos a la AFFF disminuyen los valores tensión superficial, lo que permite que la espuma se extienda sobre la superficie de los hidrocarburos líquidos.

25 Las espumas formadoras de película acuosa proporcionan una manta para la superficie del combustible excluyendo al aire, de modo que impiden que el combustible siga combustionando. Por esta razón, las composiciones de espuma formadoras de película acuosa son particularmente deseables para la extinción de fuegos donde están implicados combustibles inflamables, tales como gasolina, nafta, gasóleos, fluidos hidráulicos y otros hidrocarburos.

30 Las espumas formadoras de película acuosa necesitan un agente tensioactivo para impartir propiedades importantes de formación de película que son útiles en la extinción de líquidos en combustión. Los poliglucósidos de alquilo (APG) son una clase bien conocida de los tensioactivos no iónicos. Los APG se pueden preparar mediante reacción catalizada con ácido de alcoholes grasos con un monosacárido o disacárido (por ejemplo, glucosa, galactosa, sacarosa, maltosa, etc.), o una fuente de polisacárido de estos azúcares (por ejemplo, almidón o jarabe de maíz). Se conocen diversas condiciones de reacción para la síntesis de APG utilizando diversos materiales de partida y
35 diversos tipos de catalizadores ácidos.

Schulz y Flory desarrollaron una ecuación de un parámetro para representar la distribución de productos en una reacción de polímero que es aplicable a la polimerización por condensación lineal de monosacáridos para formar disacáridos o polisacáridos. Aunque es posible controlar la relación de los productos en cierta medida mediante el
40 ajuste estequiométrico de los reactivos, la ecuación de Schulz y Flory predice que el monoglucósido predomina. Típicamente, el producto resultante está compuesto por aproximadamente 50 a 70 % de la monoglucósido. Sin embargo, el producto también contiene cantidades decrecientes de diglucósidos, triglucósidos, tetraglucósidos, etc. glucósidos, a los que se hace referencia como la "distribución Flory" de monoglucósidos y poliglucósidos. (Documento US 5.962.399). De esta manera, la "distribución de Flory" se refiere a una mezcla de producto de,
45 predominantemente, monoglucósido y cantidades decrecientes de cada poliglucósido superior. Por ejemplo, el disacárido estaría presente en una cantidad molar menor que el monosacárido, pero más que el trisacárido, etc.

Se ha sugerido que la porción de poliglucósido de la mezcla del producto tiene propiedades tensioactivas superiores sobre el monoglucósido (documento US 3.598.865), y se han propuesto varios métodos para el enriquecimiento de la parte de poliglucósido del producto mediante la eliminación de monoglucósido por extracción con disolvente (documento US 3.219.656; 3.547.828; y Talley et al., J. Am Chem Soc., 1945, 67, 2037-2039 o destilación al vacío (documento US 5.962.399).

55 También se conocen análogos de flúor de los APG donde la cadena de alquilo está perfluorado parcial o completamente. Estas materiales han encontrado uso como cristales líquidos (Miethchen y Hein, Carbohydrate Research 2000, 327, 169-183) y agentes emulsionantes biomédicas (Riess y Greiner, Carbohydrate Research 2000, 327, 147-168; de EE.UU. 4.985.550).

60 Entre la diversidad de los métodos preparativos divulgados en estas publicaciones se encuentran procedimientos específicos para la síntesis de monoglucósidos y diglucósidos usando química de Koenigs-Knorr (Riess et al., New J. Chem. 1991, 15, 337-344) o de Mitsunobu (Rollin et al., Carbohydrate Research 1999, 318, 171-179), o mediante la adición de radicales de yoduros de perfluoroalquilo a los glucósidos de alquenilo tales como glucósido de alilo (Miethchen y Hein, Letters 1998, 39, 6679-6682) o maltósido de pentenilo (Riess et al., New J. Chem. 1991, 15, 337-344).

65

La química de adición de radicales permite añadir diversos grupos de perfluoroalquilo que se añade a un derivado de azúcar común y una amplia variedad de tales derivados de azúcar son accesibles utilizando la química de carbohidratos conocida. Esta química generalmente implica una serie de etapas de síntesis, incluida la protección-desprotección del azúcar específico que se ha derivatizado (Riess et al., New J. Chem. 1991, 15, 337-344; Riess et al., J. Med. Chem. 1990, 33.1262-1269; Huang, J. Fluorine Chem. 1992, 58, 1-8; Yuasa & Yuasa, Org. Process Research & Development 2004, 8, 405-407). Un proceso químico para la preparación de tioglucósidos de perfluoroalquilo para uso biomédico y como tensioactivo también se conoce (documento US 4.957.904).

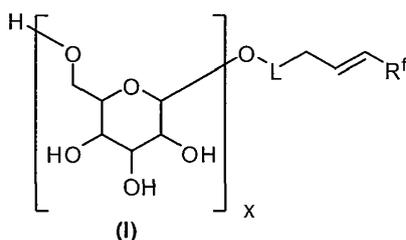
El documento US2007161536 revela poliglucósidos de alqueno no terminales como agentes tensioactivos para espumas.

El documento US2003153492 divulga poli [1,4] glucósidos de alqueno terminales A-O-(CH₂)_n-CH=CH₂ donde A es un hidrato de carbono.

Lo que se necesita son glucósidos de fluoroalquilo no iónicos que estén enriquecidos en el poliglucósido que puede mejorar las propiedades de extinción de incendios y la estabilidad de las espumas de extinción de incendios.

Breve resumen

La presente invención se refiere a composiciones de poliglucósidos de alquilo y derivados halogenados de los mismos, así como a métodos de fabricación de estas composiciones. Las composiciones preferidas son tensioactivos no iónicos útiles en las composiciones retardantes del fuego, tales como espumas. Entre las composiciones particularmente preferidas se incluyen poli[1,6] glucósidos de fluoroalqueno de fórmula (I), composiciones de extinción de incendios y métodos de extinción de incendios, que comprenden compuestos de fórmula (I) donde R^f es un grupo de fluorocarbono, L es un éter, tal como (-CH₂CH₂O-)_n, o (-CH₂CH(OH)CH₂O-)_n, o L es un alquilo (-CH₂)_n; n es un número entero, preferentemente de 0 a 8; x > 1; y R^f es hidrógeno o un grupo fluorocarbono.



Las composiciones pueden incluir una relación de compuestos de poliglucósido de alquilo y compuestos de monoglucósido que es mayor que la relación correspondiente predicha por una distribución Flory de compuestos de monoglucósidos y poliglucósidos. También se proporcionan métodos de fabricación de tales compuestos con una elevada proporción de compuestos poliglucósidos de alquilo en comparación con compuestos de monoglucósidos de alquilo (en comparación con la distribución Flory). Los compuestos y las composiciones descritos en el presente documento son útiles, por ejemplo, como intermedios en la preparación de formulaciones de AFFF (espuma formadora de película acuosa) o como aditivos a las mismas AFFF utilizados para la extinción de incendios de combustibles y de disolventes. Se ha descubierto que estos compuestos mejoran considerablemente la estabilidad de las espumas que se utilizan para extinguir incendios. Los compuestos descritos en el presente documento también son útiles como intermedios en la preparación de cristales líquidos o como los mismos y agentes emulsionantes biomédicos, incluyendo transportadores de oxígeno.

En una primera realización, se proporcionan compuestos de fórmula (I) donde L es como se define a continuación, y R^f es hidrógeno o un grupo fluorocarbono, con la condición de que cuando R^f es hidrógeno, n es 1 a 8.

En una segunda realización, se proporciona una composición de extinción de incendios. La composición comprende un disolvente y un primer tensioactivo fluorado de fórmula (I), donde L son como se define a continuación, y R^f es un grupo fluorocarbono. En algunos aspectos, la composición comprende además un agente tensioactivo de hidrocarburo y un segundo tensioactivo fluorado.

En una tercera realización, se proporciona un método de extinción de incendios. El método comprende aplicar al fuego una composición que comprende un disolvente y un primer tensioactivo fluorado primero de fórmula (I), donde R¹, R², R³ y L son como se definen a continuación, y R^f es un grupo fluorocarbono. En algunos aspectos, la composición comprende además un agente tensioactivo de hidrocarburo y un segundo tensioactivo fluorado.

En una cuarta realización, se proporciona un método de fabricación de los compuestos o composiciones de las realizaciones primera y segunda, respectivamente.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a poli[1,6]glucósidos de fluoroalqueno, intermedios en la síntesis de los mismos, incluyendo poli[1,6]glucósidos de alqueno y a composiciones de extinción de incendios y a métodos de extinción de incendios que comprenden poli[1,6]glucósidos de fluoroalqueno. Se ha descubierto que los poli[1,6]glucósidos de fluoroalqueno son aditivos útiles a las formulaciones AFFF (espuma formadora de película acuosa) utilizadas para la extinción de incendios de combustibles y de disolventes. Estos compuestos son un tipo de tensioactivo fluorado no iónico y, como tal, proporcionan las propiedades útiles de baja tensión superficial, formación de película acuosa, y la supresión de vapor de combustible. Además, se ha descubierto que estos compuestos mejoran considerablemente la estabilidad de las espumas generadas a partir de tensioactivos de hidrocarburo y fluorocarburo. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que los poliglucósidos son responsables de esta propiedad. Se ha descubierto que los monoglucósidos de perfluoroalqueno puros proporcionan una generación de espuma muy débil y no mejoran la calidad de la espuma de otros tensioactivos generadores de espuma en la formulación.

Abreviaturas y definiciones

Cuando se describen los compuestos, composiciones y procedimientos y procesos de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados, excepto cuando se indique lo contrario.

"Alquilo" de forma individual o como parte de otro sustituyente se refiere a un grupo hidrocarbonado que puede ser lineal, cíclico o ramificado o una combinación de los mismos que tiene el número de átomos de carbono designados (es decir, C₁₋₈ significa de uno a ocho átomos de carbono). Ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, isobutilo, sec-butilo, ciclohexilo, ciclopentilo, (ciclohexil)metilo, ciclopropilmetilo, biciclo[2,2.1]heptano, biciclo[2,2.2]octano, etc. Los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, a menos que se indique lo contrario. Los ejemplos de alquilo sustituido incluyen haloalquilo, tioalquilo, aminoalquilo, y similares.

"Alqueno" se refiere a un grupo hidrocarburo insaturado que puede ser lineal, cíclico o ramificado o una combinación de los mismos. Entre los ejemplos de grupos alqueno se incluyen etenilo, alilo, n-propenilo, isopropenilo, n-but-2-enilo, n-hex-3-enilo, ciclohexenilo, ciclopentenilo y similares. Los grupos alqueno pueden estar sustituidos o no sustituidos, a menos que se indique lo contrario. Los grupos alqueno preferidos comprenden un alqueno terminal.

"Alquino" se refiere a un grupo hidrocarburo insaturado que puede ser lineal, cíclico o ramificado o una combinación de los mismos. El grupo alquino puede contener 1, 2 o 3 triples enlaces carbono-carbono. Entre los ejemplos de grupos alquino se incluyen etinilo, n-propinilo, n-but-2-inilo, n-hex-3-inilo y similares. Los grupos alquino pueden estar sustituidos o no sustituidos, a menos que se indique lo contrario.

"Fluoroalquilo" y "fluorocarburo" como se usa en el presente documento son intercambiables. Como grupo alquilo sustituido, "fluoroalquilo" y "fluorocarburo" se refieren a un grupo alquilo que tiene uno o más átomos de hidrógeno a lo largo del esqueleto de carbono de la cadena de alquilo sustituido por un átomo de flúor, donde suficiente flúor se incorpora para los poli [1,6] glucósidos que comprenden el grupo fluoroalquilo que tiene propiedades de extinción de incendios. Un ejemplo de un grupo fluoroalquilo es un grupo fluoroalquilo monovalente de fórmula C_mH_(2m+1-x)F_x. La variable "m" es un número entero de 1 a 20, preferentemente de 4 a 10, más preferentemente 6. La variable "x" es un número entero mayor que 0 y menor que o igual a 2m + 1, preferentemente al menos m, más preferentemente 2m + 1. Cuando 2m + 1 es igual a x, el grupo fluoroalquilo monovalente es un grupo perfluoroalquilo. En otras palabras, un grupo perfluoro tiene un esqueleto de carbono que está 100 % fluorado, incluyendo, por ejemplo, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, -C₁₀F₂₁, y similares. Los grupos fluoroalquilo pueden ser de cadena lineal o de cadenas ramificadas, pero preferentemente son de cadena lineal.

"Esqueleto de carbono", como se usa en el presente documento, se refiere a una cadena de carbono que puede ser lineal, cíclico o ramificado o una combinación de los mismos. El esqueleto de carbono puede tener el número de átomos de carbono designados (es decir, C₁₋₈ significa de uno a ocho átomos de carbono).

"Glucósido" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a cualquier molécula, donde un grupo azúcar está unido a través de su carbono anomérico a un grupo que no es azúcar por un oxígeno. Este se denomina enlace glicosídico.

"Azúcar" tal como se utiliza en el presente documento es intercambiable con hidrato de carbono o sacárido, y se refiere a moléculas que son aldehídos o cetonas de cadena lineal con grupos hidroxilo añadidos opcionalmente sustituidos o no sustituidos con grupos amino añadidos. Preferentemente, el aldehído o cetona de cadena lineal tiene un grupo hidroxilo en cada átomo de carbono que no es parte del grupo funcional aldehído o cetona. El aldehído o cetona de cadena lineal o cetona pueden formar o estar en equilibrio con formas cíclicas de anillo, incluyendo, por ejemplo, pentosas o hexosas, donde uno de los oxígenos del hidroxilo reacciona con el carbono del aldehído o la cetona para formar un oxígeno que contiene un anillo, tal como un tetrahidrofurano o tetrahidropirano.

Las unidades básicas de los hidratos de carbono se denominan monosacáridos, tales como glucosa, galactosa y fructosa. La fórmula química general de un monosacárido no modificado es $(CH_2O)_n$, donde n es cualquier número de tres o mayor. Los monosacáridos pueden estar unidos entre sí en formas casi ilimitadas. Dos monosacáridos unidos se denominan disacáridos, tales como sacarosa y lactosa.

5 "Poliglucósido" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a un glucósido que comprende más de un grupo azúcar.

10 Un "alcohol alqueno" se refiere a una molécula con un grupo hidrocarburo insaturado que puede usarse para introducir el grupo alqueno de un glucósido de alqueno. Preferentemente, el alcohol alqueno comprende un alqueno terminal.

15 Un "glucósido alqueno" se refiere a un glucósido que comprende uno o más azúcares y un grupo que no es azúcar que comprende un grupo hidrocarburo insaturado, preferentemente un alqueno terminal.

Un "monoglucósido alqueno" se refiere a un glucósido que comprende un azúcar y un grupo que no es azúcar que comprende un grupo hidrocarburo insaturado, preferentemente un alqueno terminal.

20 Un "poli[1,6] glucósido de alqueno" se refiere a un glucósido con más de un grupo de azúcar, donde los grupos de azúcar están ligados a través de átomos de oxígeno unidos a los carbonos 1 y 6 del azúcar, y el grupo que no es azúcar comprende un grupo hidrato de carbono insaturado, preferentemente un alqueno terminal.

Un "agente fluoroalquilante" se refiere a una molécula capaz de formar un radical fluoroalquilo.

25 Un "poli[1,6]glucósido de fluoroalqueno: se refiere a un glucósido con más de un grupo de azúcar, donde los grupos de azúcar están ligados a través de átomos de oxígeno unidos a los carbonos 1 y 6 del azúcar, y el grupo que no es azúcar comprende un grupo fluoroalquilo.

30 Como se usa en el presente documento, "glicol" se refiere a un compuesto que comprende dos grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo pueden ser germinal, vecinal, o estar espaciados adicionalmente a lo largo de un esqueleto de carbono. Entre los ejemplos de glicol se incluyen, pero no están limitados a, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol y similares.

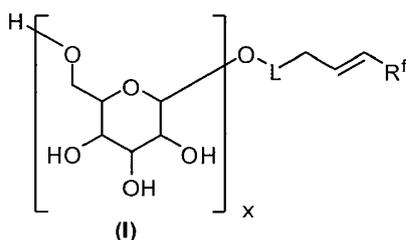
35 El término "ácido orgánico" se refiere a un producto que contiene carbono que es capaz de donar un protón.

Determinados compuestos de la presente invención pueden existir en formas no solvatadas, así como en formas solvatadas, incluyendo las formas hidratadas. En general, tanto las formas solvatadas como las formas no solvatadas están destinadas a entrar dentro del alcance de la presente invención. Ciertos compuestos de la presente invención pueden existir en múltiples formas cristalinas o amorfas (es decir, como polimorfos). En general, todas las formas físicas son equivalentes para los usos contemplados por la presente invención y se pretende que estén dentro del alcance de la presente invención.

45 Será evidente para un experto en la técnica que pueden existir determinados compuestos de la presente invención en formas tautoméricas, estando todas estas formas tautoméricas de los compuestos dentro del alcance de la invención. Ciertos compuestos de la presente invención poseen átomos de carbono asimétricos (centros ópticos) o dobles enlaces; los racematos, diastereómeros, isómeros geométricos e isómeros individuales (por ejemplo, enantiómeros separados) están destinados a estar abarcados dentro del alcance de la presente invención. Los compuestos de la presente invención pueden también contener proporciones no naturales de isótopos atómicos en uno o más de los átomos que constituyen dichos compuestos. Por ejemplo, los compuestos pueden estar radiomarcados con isótopos radiactivos, tales como, por ejemplo, tritio (3H), yodo-125 (^{125}I) o carbono-14 (^{14}C). Se pretende que todas las variaciones isotópicas de los compuestos de la presente invención, sean radioactivas o no, estén dentro del alcance de la presente invención.

55 Compuestos

En una realización, se proporcionan compuestos de fórmula (I):



donde

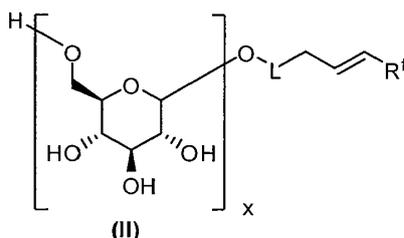
L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)_n$, o $(-\text{CH}_2-)_n$;

n es de 0 a 8,

$x > 1$; y

R^f es hidrógeno o un grupo hidrocarburo. En un aspecto, los compuestos de fórmula (I) se proporcionan con la condición de que cuando R^f es hidrógeno, n es de 1 a 8.

En otra realización, se proporcionan compuestos de fórmula (II):



donde

L, n, x, y y R^f son como se definen para la fórmula (I);

con la condición de que cuando R^f es hidrógeno, n es de 1 a 8.

En una realización de las fórmulas (I o II), R^f es hidrógeno.

En una realización de las fórmulas (I o II), R^f es un grupo fluorocarbono.

En una realización de las fórmulas (I o II), R^f es un grupo perfluoroalquilo.

En una realización de las fórmulas (I o II), R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un esqueleto de carbono $\text{C}_1\text{-C}_{20}$.

En una realización de las fórmulas (I o II), R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un esqueleto de carbono $\text{C}_4\text{-C}_{10}$.

En una realización de las fórmulas (I o II), R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un esqueleto de carbono C_6 .

En una realización de las fórmulas (I o II), n es 1.

En una realización de las fórmulas (I o II), n es 0 y R^f es un grupo fluorocarbono.

En una realización de las fórmulas (I o II), n es 0 y R^f es un grupo perfluoroalquilo.

En una realización de las fórmulas (I o II), L es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

En una realización de las fórmulas (I o II), L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$.

En una realización de las fórmulas (I o II), L es $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)_n$.

En una realización de las fórmulas (I o II), L es $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)$.

En una realización de las fórmulas (I o II), L es $(-\text{CH}_2-)_n$.

En una realización de las fórmulas (I o II), L es $(-\text{CH}_2-)$.

En una realización de las fórmulas (I o II), L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)$ o $(-\text{CH}_2-)$.

En una realización de las fórmulas (I o II), $x > 2$.

En una realización de las fórmulas (I o II), $x > 3$.

En una realización de fórmula (I), L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$; n es de 1 a 8; $x > 1$; y R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un esqueleto de carbono $\text{C}_4\text{-C}_{10}$.

En una realización de fórmula (I), L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$; n es de 1 a 8; $x > 1$; y R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un esqueleto de carbono C_6 .

En una realización de fórmula (I), L es $(-\text{CH}_2-)_n$; n es de 1 a 8; $x > 1$; y R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un

esqueleto de carbono C₄-C₁₀.

En una realización de fórmula (I), L es (-CH₂)_n; n es de 1 a 8; x > 1; y R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un esqueleto de carbono C₆.

5 En una realización de fórmula (I), L es (-CH₂CH(OH)CH₂O-)_n; n es de 1 a 8; x > 1; y R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un esqueleto de carbono C₄-C₁₀.

10 En una realización de fórmula (I), L es (-CH₂CH(OH)CH₂O-)_n; n es de 1 a 8; x > 1; y R^f es un grupo perfluoroalquilo que tiene un esqueleto de carbono C₆.

En una realización de fórmula (I), L es (-CH₂CH₂O-)_n; n es de 1 a 8; x > 1; y R^f es hidrógeno.

15 En una realización de fórmula (I), L es (-CH₂)_n; n es de 1 a 8; x > 1; y R^f es hidrógeno.

En una realización de fórmula (I), L es (-CH₂CH(OH)CH₂O-)_n; n es de 1 a 8; x > 1; y R^f es hidrógeno.

Composiciones

20 En una realización, se proporcionan composiciones de extinción de incendios. Las composiciones comprenden un disolvente, y un compuesto de fórmula (I) donde L es (-CH₂CH₂O-)_n, (-CH₂CH(OH)CH₂O-)_n, o (-CH₂)_n; n es de 0 a 8; x > 1; y R^f es un grupo fluorocarbono.

25 Con el término "composición", como se usa en la presente memoria descriptiva, se pretende que abarque un producto que comprende los ingredientes especificados en las cantidades especificadas, así como cualquier producto que es el resultado, directa o indirectamente, de la combinación de los ingredientes especificados en las cantidades especificadas.

30 Las composiciones pueden ser espumas, incluyendo formulaciones AFFF (espuma formadora de película acuosa) o concentrados utilizados para la extinción de incendios de combustibles y de disolventes. Los concentrados por dilución con agua y aireación, producen una espuma. Las composiciones comprenden poli [1,6]glucósidos de fluoroalquenilo de fórmula (I). Las poliglucósidos de fluoroalquenilo mejoran la estabilidad de las espumas, mientras que los monoglucósidos fluoroalquenilo son generadores de espuma débiles.

35 Preferentemente, las composiciones incluyen un componente poliglucósido. Más preferentemente, las composiciones incluyen una cantidad de poliglucósido eficaz para proporcionar a la composición propiedades tensioactivas deseadas. En un ejemplo, la composición incluye una cantidad de uno o más poliglucósidos de alquilo o derivados fluorados de los mismos que son mayores que la cantidad proporcionada por una distribución de Flory. En otro aspecto, la composición incluye una proporción de un compuesto de poliglucósido (o un derivado de alquilo

40 fluorado de la misma, tal como un compuesto de fórmula (I)) en un compuesto monoglucósido correspondiente que es mayor que la relación proporcionada por la distribución de Flory. Schulz y Flory desarrollaron una ecuación de un parámetro para representar la distribución de productos en una reacción de polímero que es aplicable a la polimerización por condensación lineal de monosacáridos para formar disacáridos o polisacáridos. Aunque es posible controlar la relación de los productos en cierta medida mediante el ajuste estequiométrico de los reactivos, la

45 ecuación de Schulz y Flory predice que el monoglucósido predomina. Típicamente, el producto resultante está compuesto por aproximadamente 50 a 70 % de la monoglucósido. Sin embargo, el producto también contiene cantidades decrecientes de diglucósidos, triglucósidos, tetraglucósidos, etc. glucósidos, a los que se hace referencia como la "distribución Flory" de monoglucósidos y poliglucósidos. De esta manera, la "distribución de Flory" se refiere a una mezcla de producto de, predominantemente, monoglucósido y cantidades decrecientes de cada poliglucósido

50 superior. Por ejemplo, el disacárido estaría presente en una cantidad molar menor que el monosacárido, pero más que el trisacárido, etc. Por lo tanto, las composiciones preferidas pueden incluir menos que la cantidad de un producto monoglucósido de un compuesto glucósido opcionalmente fluorado, tal como un glucósido [1,6] de fluoroalquenilo. Preferentemente, la composición contiene menos de aproximadamente 70 % en moles, 60 % en moles, o 50 % en moles de monoglucósido [1,6] de fluoroalquenilo, y, lo más preferentemente, menos de 50 % en

55 moles, 40 % en moles, 30 % en moles, 25 % en moles, 20 % en moles, 15 % en moles, 10 % en moles, 5 % en moles o 1 % en moles.

En otro aspecto, la composición puede ser una composición de extinción de incendios que comprende una

60 distribución no Flory de glucósidos de fluoroalquenilo que está enriquecido en los componentes de poliglucósidos. Las composiciones comprenden un glucósido[1,6] de fluoroalquenilo con menos de aproximadamente 50 % en moles, más preferentemente menos de aproximadamente 25 % en moles del monoglucósido, lo más preferentemente menos de aproximadamente 10 % en moles, incluso más preferentemente menos de aproximadamente 1 % en moles, donde el % en moles de monoglucósido es relativo a todo el contenido de glucósidos de la composición.

65

Las composiciones pueden proporcionarse en forma de soluciones, dispersiones, geles, emulsiones y microemulsiones en un disolvente. El disolvente es agua, un disolvente miscible en agua, o combinación de los mismos. Los disolventes miscibles en agua incluyen, por ejemplo, alcoholes (por ejemplo, etanol, propanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico); glicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol); y derivados de glicol (por ejemplo butilcarbitol también conocido como éter monobutílico de dietilenglicol, y éter monobutílico de dipropilenglicol). Los disolventes preferibles son agua, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico y etilenglicol.

En algunos aspectos, la composición puede comprender un agente tensioactivo de hidrocarburo. El término tensioactivos hidrocarbonados como se utiliza en el presente documento se refiere a agentes tensioactivos que son tensioactivos no fluorados y comprenden un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo. Los tensioactivos hidrocarbonados pueden ser iónicos (aniónicos, catiónicos, anfóteros) o no iónicos. Los tensioactivos hidrocarbonados son conocidos para un experto en la técnica, incluyendo, pero sin limitaciones, los divulgados en las patentes de Estados Unidos 4.795.590; 3.772.195; 5.207.932; 6.436.306. Cualquier agente tensioactivo de hidrocarburo adecuado conocido para un experto en la técnica puede usarse en las composiciones. Los tensioactivos hidrocarbonados anfóteros incluyen aquellos que comprenden grupos amino y carboxi y los que grupos que comprende amino y sulfo. Los tensioactivos hidrocarbonados no iónicos incluyen derivados de polioxietileno de alquilfenoles, alcoholes lineales o ramificados, ácidos grasos, poliglucósidos de alquilo, y copolímeros de bloque que contienen unidades de polioxietileno y polioxipropileno. Otros ejemplos de tensioactivos de hidrocarburo incluyen, por ejemplo, lauril éter sulfato de sodio, también conocido como sulfato de lauriléter de sodio (SLES); alcohol éter de polioxietileno; sulfosuccinato de dioctilsodio; sulfato de alquilo sulfato de amonio de polioxietileno; tensioactivos de sulfato de éteralquilo.

En otros aspectos, la composición puede comprender otro tensioactivo fluorado, además de los compuestos descritos anteriormente, tales como el poli[1,6]glucósido de fluoroalquenilo de fórmula (I). El término tensioactivos fluorados como se utiliza en el presente documento se refiere a tensioactivos que son fluorados y comprenden un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo. Los tensioactivos fluorados pueden ser iónicos (aniónicos, catiónicos, anfóteros) o no iónicos. Los tensioactivos fluorados son conocidos para un experto en la técnica, incluyendo, pero no limitados a los descritos en las patentes de Estados Unidos 3.258.423; 4.536.298; 4.795.590; y 5.085.786. En otros aspectos, la composición puede comprender un polímero de fluorocarbono. Los polímeros fluorocarbonados son conocidos para un experto en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, los divulgados los Estados Unidos n.º 5.616.273; 5.750.043, y 5.218.021. En otros aspectos, la composición puede comprender un primer tensioactivo fluorado de fórmula (I), un agente tensioactivo de hidrocarburo, y un segundo tensioactivo fluorado.

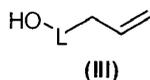
Las composiciones también pueden comprender aditivos, incluyendo sales inorgánicas, generalmente en forma de tampones, que permiten ajustar el pH a un intervalo adecuado.

Proceso para la preparación de poli[1,6]glucósido

En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar una composición descrita anteriormente, tal como un poliglucósido[1,6]. El procedimiento puede comprender las etapas de proporcionar un azúcar; proporcionar un alcohol alquenilo; combinar el azúcar y el alcohol alquenilo; hacer reaccionar el azúcar con el alcohol alquenilo; aislar una mezcla de poliglucósido de alquenilo; y purificar la mezcla de poliglucósido de alquenilo para producir un producto, tal como un poli[1,6] glucósido de alquenilo en forma sólida.

Un "alcohol alquenilo" se refiere a una molécula con un grupo hidrocarburo insaturado que puede usarse para introducir el grupo alquenilo de un glucósido de alquenilo. El alcohol alquenílico comprende un alqueno terminal.

En algunos aspectos de la presente invención, el alcohol alquenílico es de fórmula (III):



donde

L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)_n$, o $(-\text{CH}_2-)_n$; y
n es de 0 a 8.

El término "azúcar" se refiere a moléculas que son aldehídos o cetonas de cadena lineal con grupos hidroxilo añadidos y, opcionalmente, sustituidos o no sustituidos con grupos amino añadidos. Preferentemente, el aldehído o cetona de cadena lineal tiene un grupo hidroxilo en cada átomo de carbono que no es parte del grupo funcional aldehído o cetona. El aldehído o cetona de cadena lineal o cetona pueden formar o estar en equilibrio con formas cíclicas de anillo, incluyendo, por ejemplo, pentosas o hexosas, donde uno de los oxígenos del hidroxilo reacciona con el carbono del aldehído o la cetona para formar un oxígeno que contiene un anillo, tal como un tetrahidrofurano o tetrahidropirano. El azúcar puede ser un monosacárido, incluyendo, por ejemplo, glucosa, galactosa y fructosa.

En otros aspectos, el azúcar puede comprender más de un monosacárido. Dos monosacáridos unidos se

denominan disacáridos, tales como sacarosa y lactosa. Polisacáridos, como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos formados por la unión de dos o más monosacáridos. Los monosacáridos pueden estar unidos entre sí en formas casi ilimitadas para formar polisacáridos. Cuando un polisacárido se utiliza como el azúcar en el proceso de la presente invención, el polisacárido puede o no comprender el enlace [1,6] glicosídico. Preferentemente, cuando un polisacárido se utiliza como el azúcar en el proceso de la presente invención, el polisacárido comprende el enlace [1,4] glicosídico natural.

Entre los azúcares preferidos se incluyen jarabe de maíz, almidón, celulosa, glucosa o maltosa, más preferentemente glucosa.

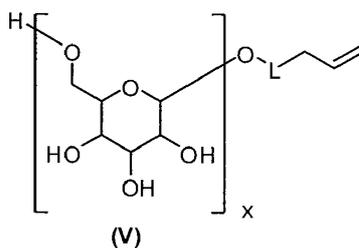
El proceso de la presente invención comprende combinar y hacer reaccionar el azúcar y el alcohol de alquenílico. La combinación del azúcar y el alcohol alquenílico se puede realizar en cualquier condición adecuada. El azúcar y el alcohol alquenílico se pueden combinar puros o en presencia de un disolvente, por ejemplo. La combinación del alcohol de azúcar y el alcohol alquenílico pueden formar una suspensión, un sólido, aceite y similares. La reacción del azúcar y el alcohol alquenílico se puede realizar en cualquier condición adecuada conocida por los expertos en la técnica para formar un enlace éter entre el azúcar y alcohol alquenílico, más específicamente un enlace éter entre el oxígeno del alcohol y el carbono anomérico del azúcar. Las condiciones adecuadas incluyen, por ejemplo, catálisis ácida. Cuando se emplea la catálisis ácida, el ácido puede ser un ácido de Lewis, incluyendo ácidos de Bronsted-Lowry, ácidos minerales y ácidos orgánicos. Preferentemente, se emplea un ácido orgánico, más preferentemente ácido para-toluenosulfónico.

La reacción del azúcar y el alcohol alquenílico se realiza en condiciones que minimicen la presencia de agua. El azúcar anhidro, alcohol alquenílico o catalizador ácido se pueden emplear para reducir al mínimo la presencia de agua. El agua puede eliminarse de la mezcla de reacción durante la reacción del azúcar con el alcohol alquenílico por un separador de agua de estilo Barrett o una trampa Dean-Stark, por ejemplo.

El proceso comprende además aislar una mezcla de poliglucósido de alquénilo. El aislamiento de la mezcla de poliglucósido de alquénilo puede realizarse en cualquier condición adecuada conocida por los expertos en la técnica, incluyendo, por ejemplo, extracción con disolvente, destilación, precipitación, o adsorción. Preferentemente, se emplean condiciones de destilación donde el monoglucósido de alquénilo se volatiliza mediante la adición de calor o bien en condiciones de presión atmosférica o reducida. En este aspecto, el monoglucósido de alquénilo se retira mediante destilación, dejando la mezcla de poliglucósido de alquénilo.

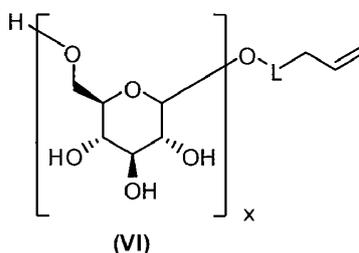
La mezcla de poliglucósido de alquénilo comprende una mezcla de glucósidos de alquénilo, siendo el componente principal poli[1,6] glucósidos de alquénilo, incluyendo, por ejemplo, di [1,6] glucósido de alquénilo, tri[1,6] glucósido, de alquénilo, tetra [1, 6] glucósido de alquénilo, y similares. El monoglucósido es un componente minoritario de la mezcla, que comprende menos de 25 % en peso. de la mezcla de poliglucósido de alquénilo, preferentemente menos de 10 %, más preferentemente menos de 5 %, lo más preferentemente menos de 1 %.

En otro aspecto de la presente invención, la mezcla de poliglucósido de alquénilo puede estar representada por la fórmula (V):



donde $x > 0$ y L es como se define para la fórmula (I).

En otro aspecto de la presente invención, la mezcla de poliglucósido de alquénilo puede estar representada por la fórmula (VI):



donde $x > 0$ y L es como se define para la fórmula (I).

El proceso comprende además la purificación de la mezcla de poliglucósido de alquenilo para proporcionar poli[1,6]glucósido de alquenilo en forma sólida. La forma sólida incluye formas cristalinas, amorfas, semisólidas, o cualquier otra forma parcialmente sólida. La purificación de la mezcla de poliglucósido de alquenilo puede realizarse en cualquier condición adecuada conocida por los expertos en la técnica, incluyendo, por ejemplo, extracción con disolvente, destilación, precipitación, o adsorción. Preferentemente, se usan condiciones de precipitación para purificar la mezcla de poliglucósido de alquenilo. El poli[1,6]glucósido de alquenilo tiene una pureza de al menos 90 % en peso, preferentemente una pureza del 95 %, más preferentemente 98 %, más preferentemente 99 %. El poli[1,6]glucósido de alquenilo comprende menos de aproximadamente 5 % en peso de monoglucósido de alquenilo, preferentemente menos de 1 % en peso, más preferentemente menos de 0,5 % en peso.

En otras formas de realización de la presente invención, el proceso comprende además retirar el agua durante la reacción del azúcar con el alcohol alquenílico; la precipitación de la mezcla de poliglucósido de alquenilo; precipitar el poli[1,6]glucósido de alquenilo; y donde la reacción se realiza en presencia de un ácido orgánico.

En otras realizaciones de la presente invención, el proceso comprende además proporcionar un agente fluoroalquilante; combinar el poli[1,6]glucósido de alquenilo y el agente fluoroalquilante en presencia de un iniciador de radicales; y formar un poli[1,6]glucósido de fluoroalquenilo.

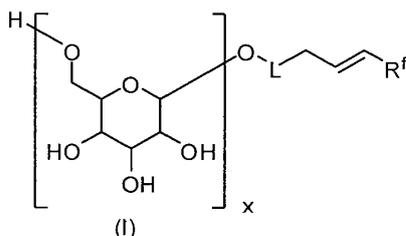
Un "agente fluoroalquilante" se refiere a una molécula capaz de formar un radical fluoroalquilo. Por ejemplo, el agente fluoroalquilante puede ser un haluro de fluoroalquilo, preferentemente un yoduro de fluoroalquilo. La porción de fluoroalquilo del agente fluoroalquilante refiere a un grupo parcialmente fluorado o perfluoroalquilo. Preferentemente, el agente fluoroalquilante es un haluro perfluoroalquilo, más preferentemente, un yoduro de perfluoroalquilo. La porción perfluoroalquilo del agente fluoroalquilante puede ser de cadena lineal o ramificada, preferentemente de cadena lineal. La longitud de la cadena puede ser C_{1-20} , preferentemente C_{4-10} , más preferentemente C_6 .

La combinación de la poli[1,6]glucósido de alquenilo y el agente fluoroalquilante se puede realizar en cualquier condición adecuada. El poli[1,6]glucósido de alquenilo y el agente fluoroalquilante pueden combinarse puros o en presencia de un disolvente, por ejemplo. La combinación del poli[1,6]glucósido de alquenilo y el agente fluoroalquilante pueden formar una suspensión, un sólido, aceite y similares.

Se puede usar cualquier iniciador de radicales adecuado conocido para un experto en la técnica, incluyendo iniciadores químicos, UV y calor y métodos divulgados en Dolbier, W. R. Chem. Rev. 1996, 96, 1557-1584, y Brace, N. O. J. Fluorine Chem. 1999, 93, 1-25. Entre los ejemplos de iniciadores químicos se incluyen, por ejemplo, iniciadores azo tales como AIBN (azo-isobutironitrilo), sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico ($HOCH_2SO_2Na$, también denominado "Rongalite", ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$), dióxido de tiourea ($(NH_2)_2CSO_2$), metales (sales de Fe, Cu, Zn, etc.) y sales metálicas, tales como $CuCl/etanolamina$. Preferentemente, el iniciador de radicales es un iniciador químico, más preferentemente, un iniciador azo o sal de sodio de ácido hidroximetanosulfínico, y, lo más preferentemente, AIBN o sal de sodio de ácido hidroximetanosulfínico. El iniciador de radicales está presente en una cantidad suficiente para iniciar la reacción de radicales entre el agente fluoroalquilante y el poli[1,6]glucósido de alquenilo, preferentemente 10 % en moles en relación con el yoduro de fluoroalquilo, más preferentemente 5 % en moles, lo más preferentemente 1 % en moles.

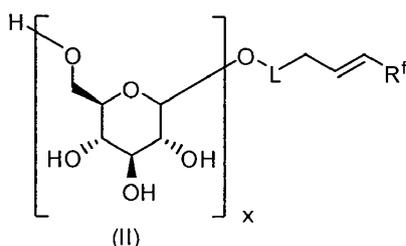
La formación de poli fluoroalquenilo [1,6] glucósido puede hacerse directamente o el producto yoduro intermedio puede aislarse y someterse a condiciones de a deshidroyodinación conocidas por el experto la técnica para formar el poli[1,6]glucósido de fluoroalquenilo. El poli[1,6]glucósido de fluoroalquenilo formado puede tener una pureza del 90 % en peso, preferentemente una pureza del 95 %, más preferentemente una pureza del 99 %.

En algunos aspectos, el poli[1,6]glucósido de fluoroalquenilo es de fórmula (I):



donde L es $(-CH_2CH_2O)_n$, $(-CH_2CH(OH)CH_2O)_n$, o $(-CH_2)_n$; n es de 0 a 8; $x > 1$; y R^f es un grupo fluorocarbono.

En otros aspectos, el poli[1,6]glucósido de fluoroalquenilo es de fórmula (II):



donde L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)_n$, o $(-\text{CH}_2-)_n$; n es de 0 a 8; $x > 1$; y R^f es un grupo fluorocarbono.

5 Método de extinción de incendios

En una realización, se proporciona un método de extinción de incendios. El método comprende aplicar a un incendio una composición que comprende y un compuesto de fórmula (I), donde L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)_n$, o $(-\text{CH}_2-)_n$; n es de 0 a 8; $x > 1$; y R^f es un grupo fluorocarbono. Las composiciones pueden ser una espuma, o un concentrado que, tras la dilución con agua y la aireación, produce una espuma.

La espuma o concentrado, tras la dilución con agua y la aireación, produce una espuma formadora de película acuosa que se aplica a un cuerpo de líquido inflamable, tal como un vertido o una piscina que está ardiendo o está sujeto de ignición. La espuma extingue el líquido en llamas, evita la ignición. La espuma proporciona una manta para cubrir la superficie del combustible excluyendo el aire y se evita la de ignición del líquido. Las composiciones de espuma formadoras de película acuosa son particularmente deseables para la extinción de fuegos donde están implicados combustibles inflamables, tales como gasolina, nafta, gasóleos, fluidos hidráulicos, petróleo y otros hidrocarburos. Las composiciones de espuma de formación de película también pueden modificarse de modo que sea adecuado para extinguir incendios que implican disolventes polares (incluyendo acetona, etanol, y similares) por métodos conocidos para un experto en la técnica, incluyendo los divulgados en los documentos US 4.536.298 y 5.218.021.

Los concentrados que cuando se diluyen con agua y se airean producen una espuma de aire de baja densidad que se extiende rápidamente sobre la superficie de un cuerpo de combustible de hidrocarburo u otro líquido inflamable que forma una manta sobre el combustible o líquido. A medida que la espuma (sobre la superficie del líquido inflamable) dreña, se forma una película que, si se altera o rompe, tiende a reformarse para sellar el vapor caliente que emana del líquido inflamable, de modo que se extingue el incendio. Aunque los tensioactivos de hidrocarburos pueden formar una manta de espuma, los vapores de líquidos inflamables pueden absorber a través de la espuma y encenderse de nuevo. Las espumas que comprenden tensioactivos fluorados reducen la capacidad del líquido inflamable para atravesar la película y, de este modo, prevenir la reignición.

A medida que el agua bajo presión pasa a través de una manguera de incendios, por lo general un 3 por ciento en volumen de la composición de concentrado se induce en la línea de la manguera por el efecto venturi para formar una remezcla (o "premezcla") del concentrado diluido con agua. La premezcla se airea para producir una espuma mediante el uso de una boquilla de aspiración de aire que se encuentra en el extremo de salida de la manguera. Un equipo adicional que puede usarse para producir y aplicar la espuma de aire acuosa de la invención es conocido para un experto en la técnica o se puede encontrar en publicaciones de la Asociación Nacional de Protección contra Incendios.

En algunos aspectos, la composición es un concentrado, que, después de la dilución con agua y la aireación, produce una espuma formadora de película acuosa. El método de la extinción de un incendio puede comprender además mezclar el concentrado con agua que pasa a través de una manguera de extinción de incendios con el fin de formar una premezcla; airear la premezcla a medida que pasa a través de una manguera o una boquilla unida a la misma para producir una espuma formadora de película acuosa; y aplicar la espuma formadora de película acuosa a un incendio, preferentemente a un incendio de líquido inflamable.

La composición puede usarse, preferentemente, en estado gaseoso o en estado líquido (o ambos), y se puede usar cualquiera de las técnicas conocidas para introducir la composición en un incendio. Por ejemplo, se puede introducir una composición mediante corrientes, o por nebulización o inundando la composición sobre un incendio o peligro. Opcionalmente, la composición se puede combinar con propelentes inertes, incluyendo, por ejemplo, nitrógeno, argón, o dióxido de carbono, para aumentar la velocidad de descarga de la composición desde el equipo de corriente inundación utilizado.

Preferentemente, las composiciones se introducen en un incendio o llama en una cantidad suficiente para extinguir el fuego o la llama. Un experto en la técnica reconocerá que la cantidad de la composición extintora necesaria para extinguir un peligro en particular dependerá de la naturaleza y la extensión del peligro.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes se ofrecen para ilustrar, pero no para limitar, la invención reivindicada.

- 5 Además, los expertos en la técnica reconocerán que las moléculas reivindicadas en esta patente se pueden sintetizar usando diversas transformaciones de química orgánica estándar.

Ciertas moléculas reivindicadas en esta patente pueden existir en diferentes formas enantioméricas y diastereoméricas y todas estas variantes de estos compuestos están dentro del alcance de la invención.

- 10 En las descripciones de las síntesis siguientes, algunos precursores se obtuvieron de fuentes comerciales. Estas fuentes comerciales incluyen Aldrich Chemical Co.

- 15 Los compuestos de la invención se pueden preparar mediante los métodos y abordajes descritos en la siguiente sección experimental, y mediante el uso de transformaciones de química orgánica estándar que son bien conocidas para los expertos en la técnica.

- 20 Los compuestos anteriores y otros dentro del alcance de la presente invención se pueden preparar y analizar para determinar la actividad usando los siguientes procedimientos.

Los reactivos y disolventes utilizados a continuación se pueden obtener de fuentes comerciales tales como Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin, EE.UU.).

Procedimiento general A: Glicósidos alqueno (distribución de Flory)

- 25 Se suspende D-glucosa (180 gramos, 1,0 moles) en el alcohol alqueno (3,0 moles). se añadieron ácido p-tolueno sulfónico (1,9 gramos, 10 mmoles) y hexano (50 ml), y la mezcla se calentó a reflujo con buena agitación mecánica en atmósfera de nitrógeno. El hexano a reflujo se devuelve al recipiente de reacción a través de un separador de agua de estilo Barrett, y la temperatura en el recipiente de reacción se mantiene dentro de un intervalo de aproximadamente 95 a 105 °C mediante la adición o la eliminación de pequeñas cantidades de hexano a través del separador de Barrett. El reflujo se continúa hasta que no se ve más agua recogida en el separador (aproximadamente de 3 a 5 horas). Con los alcoholes de punto de ebullición más bajo (tales como alcohol alílico), el agua recogida en el separador contendrá una alta proporción del alcohol y, por lo tanto, tendrá un volumen superior al teórico (18 ml).

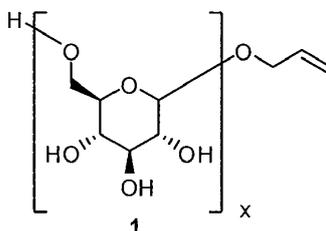
- 35 Al final del periodo de reacción se forma una solución transparente de color ámbar claro. Esto se enfría a temperatura ambiente y se hace básica mediante la adición de 0,44 gramos (11 mmoles) de NaOH disuelto en 1 ml de agua. La solución resultante comprende una distribución de Flory de monoglucósidos y poliglucósidos y puede usarse directamente en el Procedimiento General B.

Procedimiento general B: (Poli)glucósidos de alqueno

- 45 La mezcla de producto del Procedimiento General A que tiene una distribución de Flory de monoglucósidos y poliglucósidos (un jarabe ligero) se vierte lentamente en 1,5 l de acetona agitada rápidamente para precipitar una mezcla bruta de poliglucósidos sólidos. se deja sedimentar el sólido, y la capa de acetona que contiene la mayor parte del monoglucósido y el exceso de alcohol se separan. El lavado de acetona se puede repetir hasta que el sólido esté esencialmente libre de alcohol y monoglucósido. Esto se controla convenientemente mediante TLC (gel de sílice G; acetato de etilo/metanol 1: 1; tinción de yodo) ya que el alcohol y el monoglucósido se resuelven fácilmente a partir de los poliglucósidos más polares.

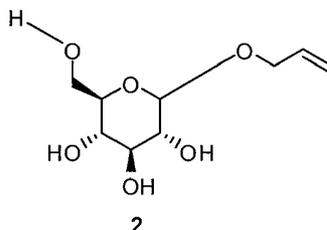
- 50 En esta etapa, el producto poliglucósido está en forma de un polvo higroscópico, granular o una masa gomosa, dependiendo del alcohol utilizado y el contenido de humedad residual. Después de eliminar los últimos restos de disolvente (tal como por decantación o filtración), el sólido se transfiere rápidamente a un sistema de secado al vacío con el fin de minimizar la absorción de humedad.

- 55 Ejemplo 1: Poli[1,6]glucósido de 1-aliloxi (1)



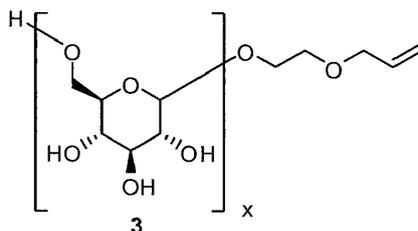
El poliglucósido de 1-aliloxi se prepara de acuerdo con el procedimiento general A usando alcohol alílico como el alcohol alquenílico y aísla de acuerdo con el procedimiento general B. La precipitación con acetona dio aproximadamente 120 gramos de producto crudo como un sólido gomoso, que se convirtió en un sólido granular disolviendo en una pequeña cantidad de metanol y volviendo a precipitar con acetona. material granular es estable si se protege de la humedad.

Ejemplo 2: Aislamiento de monoglucósido de 1-aliloxi (2)



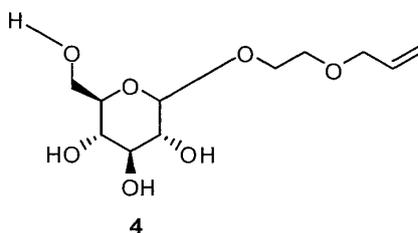
Los licores madre de acetona y los filtrados del aislamiento de 1 anterior, que contiene exceso de alcohol alílico y monoglucósido, se evaporó al vacío para eliminar la acetona y el alcohol. El sólido residual, 113 gramos, consiste principalmente en monoglucósido (anómeros α y β). La cromatografía en columna de una pequeña muestra (gel de sílice; acetato de etilo/metanol 2: 1) dio suficiente material puro para cristalizar espontáneamente al refrigerar. La siembra de la mayor parte del monoglucósido bruto en acetona dio 86 gramos de glucósido de α -alilo bruto cristalino. Una recrystalización en acetona dio material de punto de fusión a 94-98 °C (lit. 85-90 °C y 100,5-101,5 °C (véase, Talley et al., J. Am. Chem. Soc. 67, 2037 (1945)). RMN de ^1H (CD_3OD): 5,98 (C=CH-, 1H, m); 5,34-5,17 ($\text{CH}_2=\text{C}$, 2H, dd); 4,82 (azúcar C1, 1H); 4,04-4,23 (=C- CH_2 -O, 2H, dd); 3,80-3,28 (protones de azúcar C2-6, 6H).

Ejemplo 3: Poli[1,6]glucósido de 1-aliloxietoxi (3)

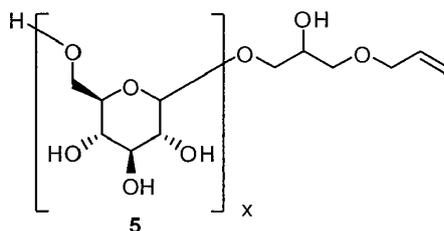


Se prepara poliglucósido de 1-aliloxietoxi se prepara de acuerdo con el procedimiento general A usando aliloxietanol como el alcohol alquenílico y se aísla de acuerdo con el procedimiento general B. La precipitación en acetona dio 110 gramos de polvo de color beige después de la filtración (condiciones en seco) y secado al vacío. RMN de ^1H (CD_3OD): 5,93 (C=CH-, 1H, m); 5,30-5,17 ($\text{CH}_2=\text{C}$, 2H, dd); 4,04 (=C- CH_2 -O, 2H, dd); 3,9-3,2 (CH_2-CH_2 y protones de azúcar, no integrados).

Ejemplo 4: Monoglucósido de 1-aliloxietoxi (4)

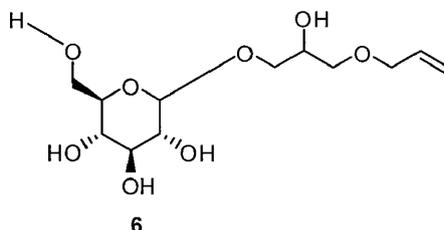


Los licores madre de acetona y los filtrados del ejemplo 3 se evaporaron al vacío y dieron 304 gramos de jarabe que consiste principalmente en exceso de alcohol y monoglucósido. Una pequeña muestra de la monoglucósido se purificó por cromatografía como se describe en el Ejemplo 2, dando glucósido de 1-aliloxietoxi como una resina incolora transparente. RMN de ^1H (CD_3OD): 5,92 (C=CH-, 1H, m); 5,30-5,18 ($\text{CH}_2=\text{C}$, 2H, dd); 4,82 (C1 anomérico H, 1H); 4,04 (=C- CH_2 -O, 2H, d); 3,86-3,2 (CH_2-CH_2 y protones de azúcar C2-6, 10H).

Ejemplo 5: Poli[1,6]glucósido de 1-(3-aliloxi-2-hidroxi)propoxi (5)

- 5 El poliglucósido de 2-(3-aliloxi-2-hidroxi)propilo se prepara de acuerdo con el procedimiento general A, usando 3-aliloxi-2-hidroxiopropanol como el alcohol alquénico y se aísla de acuerdo con el procedimiento general B, excepto que se usa acetato de etilo en lugar de acetona. La precipitación en acetato de etilo dio un sólido gomoso que se secó al vacío para proporcionar poli[1,6]glucósido de 1-(3-aliloxi-2-hidroxi)propoxi como una espuma sólida blanca (124 gramos).

10

Ejemplo 6: Monoglucósido de 1-(3-aliloxi-2-hidroxi)propoxi (6)

- 15 La evaporación de los licores madre de acetato de etilo y los filtrados del Ejemplo 5 dio 341 gramos de jarabe que consiste en el exceso de alcohol y monoglucósido. La cromatografía de una muestra pequeña, como se describe en el ejemplo 2, dio monoglucósido de 3-aliloxi-2-hidroxi)propilo como un aceite transparente. RMN de ^1H (CD_3OD): 5,92 (C=CH-, 1H, m); 5,28-5,16 ($\text{CH}_2=\text{C}$, 2H, dd); 4,82 (C1 anomérico H, 1H); 4,02 ($=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$, 2H, d); 4,0-3,2 ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2$ y protones de azúcar C_{2-6} , 11H). Uno de los dos anómeros C1 cristalizó en este aceite transparente al añadir acetona y enfriamiento; p.f. 145-149 °C. La RMN de ^1H de este anómero fue idéntica al espectro anterior, excepto para el doblete del protón anomérico de C1 se ha desplazado ligeramente a 4,79 ppm.

20

Procedimiento general C: Glicósidos de fluoroalqueno

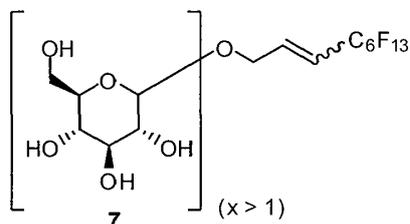
- 25 En este procedimiento, se usa un glucósido de alqueno como material de partida. El contenido de alqueno de una mezcla de glucósido de alqueno puede calcularse con la distribución de Flory conocida. Por ejemplo, una distribución de Flory de poliglucósido de alqueno tal como se ha descrito en el procedimiento general A tendría un contenido de alqueno que podría calcularse mediante la distribución de Flory predicha de los glucósidos de alqueno. El contenido de alqueno de la mezcla enriquecida en poliglucósido descrita en el procedimiento general B se puede estimar calculando el contenido de alqueno predicho por la distribución Flory menos el contenido de alqueno de la porción de monoglucósido que se retiró en el procedimiento general B. El contenido en alqueno de una muestra de monoglucósido podría calcularse por medios estándar conocidos por un experto en la técnica.

30

- 35 El polvo de glucósido de alqueno (que contiene aproximadamente 0,12 moles de la funcionalidad alqueno sobre la base de la distribución conocida de Flory de los poliglucósidos) se disuelve en agua (200 ml) que contiene KHCO_3 (10 gramos, 0,10 moles) y, opcionalmente, Na_2SO_3 (126 mg, 1 mmol). Se añaden yoduro de perfluoroalquilo (0,10 moles), iniciador de radicales (aproximadamente 5 mmoles) y alcohol isopropílico (50 ml). La mezcla de dos fases se calienta en atmósfera de nitrógeno con agitación energética y se mantiene a reflujo durante 3 horas (78-82 °C). Al final de este tiempo se forma una solución transparente de una sola fase. La reacción se enfría hasta la temperatura ambiente y se añade solución de NaOH al 50 % (8 g, 0,10 moles). La reacción se calienta de nuevo a 80 °C y se mantiene durante 3 horas para completar la deshidroyodinación.

40

- 45 Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la solución de reacción se ajusta a pH 8 con ácido clorhídrico; después se diluye con agua para dar una solución que contiene aproximadamente 30 % (p/v) de activos de poliglucósidos de perfluoroalquilo.

Ejemplo 7: Poli[1,6]glucósido de 1-(2-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoronon-2-eniloxi) (7)

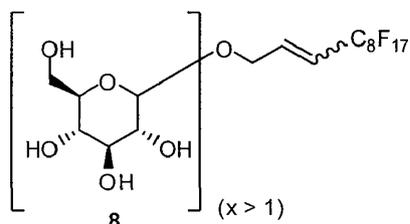
5

El poli[1,6]glucósido de 1-(2-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoronon-2-eniloxi) se preparó de acuerdo con el procedimiento general C usando yoduro de perfluorohexilo como el yoduro de perfluoroalquilo. Una muestra de este producto se secó al vacío hasta obtener una espuma sólida para el análisis de RMN. RMN de ^{19}F (CD_3OD): -82,8 (9CF_3); -109,1/-113,0 (relación 1/3, isómeros cis/trans, αCF_2); -123,0 (5CF_2); -124,3 (6CF_2); -124,7 (7CF_2); -127,7 (8CF_2). La aparición de los isómeros cis/trans para el grupo αCF_2 indica el punto de unión para el grupo perfluoroalquilo en el poliglucósido de alqueno es el término del doble enlace.

10

Ejemplo 8: Poli[1,6]glucósido de 1-(2-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundec-2-eniloxi) (8)

15



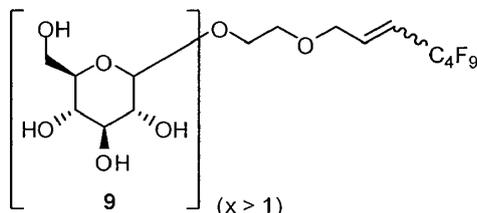
70 gramos de polvo de poliglucósido de alilo (que contiene aproximadamente 0,12 moles de la funcionalidad alilo sobre la base de la distribución de Flory conocida de los poliglucósidos) se disolvió en agua (200 ml) que contiene KHCO_3 (10 gramos, 0,10 moles) y Na_2SO_3 (126 mg, 1 mmol). A esta solución se añadió (55 g, 0,10 moles) de yoduro de perfluorooctilo, seguido de AIBN (0,82 g, 5 mmoles) disuelto en alcohol isopropílico (50 ml). La mezcla de dos fases se calentó en atmósfera de nitrógeno con agitación energética y se mantiene a reflujo durante 3 horas (78-82 °C). Al final de este tiempo se había formado una solución transparente de una sola fase. La reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se añadió solución de NaOH al 50 % (8 g, 0,10 moles). La reacción se calentó de nuevo a 80 °C y se mantiene durante 3 horas para completar la deshidroyodinación.

20

25

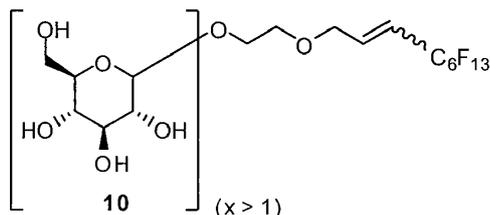
Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la solución de reacción se ajustó a pH 8 con ácido clorhídrico; después se diluyó a un volumen final de 330 ml con agua para dar una solución que contiene aproximadamente 30 % (p/v) de activos de poliglucósidos de perfluoroalquilo.

30

Ejemplo 9: Poli[1,6]glucósido de 1-(2-((E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,7,7-nonafluorohept-2-eniloxi)etoxi) (9)

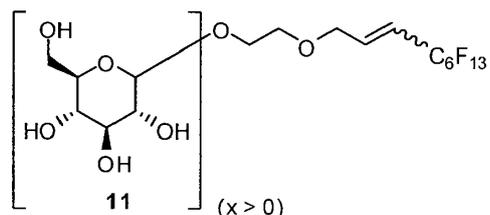
35

El poli[1,6]glucósido de 1-(2-((E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,7,7-nonafluorohept-2-eniloxi)etoxi) se preparó de acuerdo con el procedimiento general C usando yoduro de perfluorohexilo como el yoduro de perfluoroalquilo.

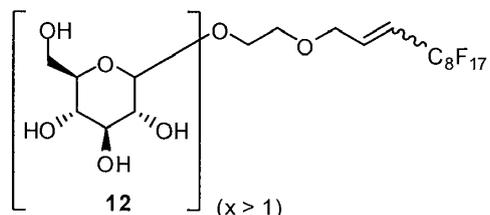
Ejemplo 10: Poli[1,6]glucósido de 1-(2-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoronon-2-eniloxi)etoxi (10)

- 5 70 gramos de polvo de poliglucósido de aliloxietilo se disolvieron en agua (200 ml) que contiene KHCO_3 (10 g, 0,10 moles) y $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ (0,85 g, 5,5 mmoles). Esta solución se añadió a yoduro de perfluorohexilo (45 g, 0,10 moles), y, después de la adición de alcohol isopropílico (50 ml), la mezcla de dos fases se calentó a reflujo con agitación enérgica en atmósfera de nitrógeno (78-82 °C). Después de 3 horas se había formado una solución oscura transparente. Esto se enfrió hasta la temperatura ambiente y se añadió 50 % de NaOH (8 g, 0,10 moles) antes de calentar de nuevo a 80 °C durante 3 horas para completar deshidroyodinación.

Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución de reacción se ajustó a pH 8 con HCl. La dilución con agua hasta un volumen final de 297 ml dio una solución transparente que contiene aproximadamente 30 % (p/v) de activos de poliglucósidos de perfluoroalquilo. Una muestra secada al vacío de este producto se analizó por RMN de ^{19}F (CD_3OD): -82,8 (9CF_3); -109,0/-113,0 (relación 1/3, isómeros cis/trans, αCF_2); -123,0 (5CF_2); -124,3 (6CF_2); -124,9 (7CF_2); -127,7 (8CF_2). La aparición de los isómeros cis/trans para el grupo αCF_2 indica el punto de unión para el grupo perfluoroalquilo en el poliglucósido de alquenilo es el término del doble enlace.

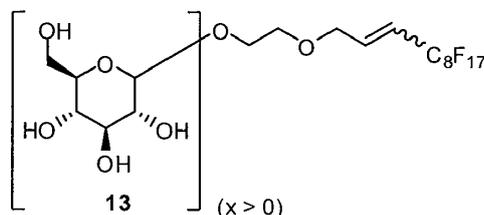
Ejemplo 11: Glucósido de 1-(2-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoronon-2-eniloxi)etoxi (11)

Una distribución Flory de glucósido de aliloxietilo se preparó de acuerdo con el procedimiento general A. La mezcla de producto del procedimiento general A y yoduro de perfluorohexilo se utilizó en el procedimiento general C para proporcionar una distribución de Flory de 1-(2-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoronon-2-eniloxi)etoxi glucósido.

Ejemplo 12: Poli[1,6]glucósido de 1-(2-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-pentadecafluoroundec-2-eniloxi)etoxi (12)

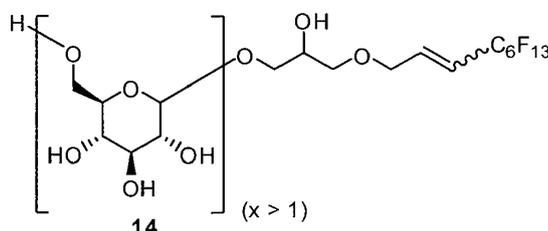
El poli[1,6]glucósido de 2-(2-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,9,9,10,10,11,11,11-pentadecafluoroundec-2-eniloxi)etoxi se preparó de acuerdo con el procedimiento general C usando yoduro de perfluorooctilo como el yoduro de perfluoroalquilo.

Ejemplo 13: Poli[13]glucósido de 1-(2-((E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundec-2-eniloxi)etoxi)



5 Una distribución Flory de glucósido de aliloxietilo se preparó de acuerdo con el procedimiento general A. El producto de reacción del procedimiento general A y yoduro de perfluorooctilo se utilizó en el procedimiento general C para proporcionar una distribución de Flory de 1- (2 - ((E/Z) -4,4,5,5,6,6,7,7,9,9,10,10,11,11,11-pentadecafluoroundec-2-eniloxi)etoxi) glucósido.

10 Ejemplo 14: Poli[1,6]glucósido de 1-(2-hidroxi-3-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoronon-2-eniloxi)propoxi (14)



15 El poli[1,6]glucósido de 1-(2-hidroxi-3-(E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoronon-2-eniloxi)propoxi se preparó de acuerdo con el procedimiento general C usando yoduro de perfluorohexilo como el yoduro de perfluoroalquilo. Una muestra secada al vacío de este producto se analizó por RMN de ¹⁹F (CD₃OD): -82,8 (9CF₃-); -109,1/-113,0 (relación 1/3, isómeros cis/trans, α CF₂-); -123,0 (5CF₂-); -124,3 (6CF₂-); -124,9 (7CF₂-); -127,7 (8CF₂-).

20 La tensión superficial es una propiedad que define el coeficiente de dispersión de un líquido en un segundo líquido inmiscible. Para una solución espumable, un coeficiente de dispersión positivo es indicativo de un material que se extenderá sobre el combustible en cuestión. Durante este proceso se forma una película muy fina en la interfase combustible/agua. La formación de una película junto con la espuma generada durante la descarga, funciona sellando la superficie del combustible durante el proceso de extinción del incendio.

30 La expansión de la espuma se mide mediante el vertido de un volumen conocido de solución en un mezclador. La solución se mezcla y la mezcla se vierte en un cilindro graduado. El volumen de la espuma se registra y la relación de expansión de la espuma se calcula dividiendo el volumen de la espuma por el volumen inicial antes de la mezcla.

El tiempo que pasa entre el momento en que el mezclador se ha parado y cuando la espuma se convierte en líquido es el tiempo de drenaje.

Tabla 1: Tensión superficial y datos sobre la calidad de la espuma

Ej.	L	n	R ¹	Tensión superficial ^a (dinas/cm)	Expansión de la espuma ^b espuma/líquido	50 % del tiempo de drenaje ^c min:s
7	enlace	0	C ₆ F ₁₃ -	17,3	2,9	2:41
8	enlace	0	C ₈ F ₁₇ -	17,2	2,8	3:33
9	-CH ₂ CH ₂ O-	1	C ₄ F ₉ -	24,0	4,0	3:58
10	-CH ₂ CH ₂ O-	1	C ₆ F ₁₃ -	19,1	4,4	5:20
11 ^d	-CH ₂ CH ₂ O-	1	C ₆ F ₁₃ -	21,4	1,6	<1:00
12	-CH ₂ CH ₂ O-	1	C ₈ F ₁₇ -	17,1	3,0	3:36
13 ^d	-CH ₂ CH ₂ O-	1	C ₈ F ₁₇ -	na	Ausencia de espuma	na
14	-CH ₂ CHOHCH ₂ O-	1	C ₆ F ₁₃ -	18,3	3,5	4:02

^aTensión superficial en el agua medida a una concentración de 1.000 ppm con un tensiómetro de volumen de gota Cruz.

^bVolumen de la espuma/solución original a una concentración de 1.000 ppm.

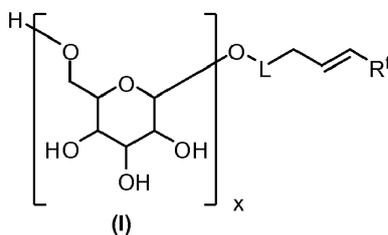
^cTiempo requerido para que la espuma se drene de nuevo a 50 % del volumen de la solución original.

^dDistribución de Flory de glucósidos.

- Los ejemplos 11 y 13 contienen una distribución de Flory de glucósidos, incluyendo el monoglucósido. Tanto el 11 como el 13 dieron un tiempo de drenaje y expansión de la espuma escaso en comparación con los Ejemplos 10 y 12, respectivamente. Los ejemplos 10 y 12 se enriquecen en el poliglucósido y se prepararon por separación del monoglucósido después de la formación del glucósido de alqueno tal como se ha descrito anteriormente. La
- 5 comparación de los ejemplos de poliglucósidos enriquecidos (10 y 12) con los ejemplos de la distribución de Flory (11 y 13, respectivamente) muestra que el enriquecimiento de los componentes de poliglucósidos proporciona propiedades deseables tales como más tiempo de drenaje, aumento de la expansión de la espuma, y disminución de la tensión superficial.
- 10 Por tanto, se pretende que la descripción detallada anterior se considere ilustrativa en lugar de limitante, y que se entienda que son las siguientes reivindicaciones, incluyendo todos los equivalentes, las que se pretende que definan el espíritu y alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



5

donde

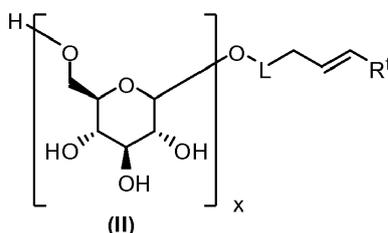
10 L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)_n$, o $(-\text{CH}_2-)_n$;
 n es de 0 a 8,
 $x > 1$; y
 R^f es hidrógeno o un grupo fluorocarbono;
 con la condición de que cuando R^f es hidrógeno, n es de 1 a 8.

15 2. El compuesto de la reivindicación 1, donde R^f es un grupo fluorocarbono.

3. El compuesto de la reivindicación 2, donde R^f es un grupo fluorocarbono $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ y L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)$, o $-\text{CH}_2-$.

20 4. El compuesto de la reivindicación 1, donde R^f es hidrógeno y L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)$, o $-\text{CH}_2-$.

5. El compuesto de la reivindicación 1 de la fórmula (II):



25 donde

30 L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)_n$, o $(-\text{CH}_2-)_n$; n es de 0 a 8;
 $x > 1$; y
 R^f es hidrógeno o un grupo fluorocarbono;
 con la condición de que cuando R^f es hidrógeno, n es de 1 a 8.

6. El compuesto de la reivindicación 5, donde R^f es un grupo fluorocarbono.

35 7. El compuesto de la reivindicación 6, donde R^f es el grupo fluorocarbono $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ y L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)$, o $-\text{CH}_2-$.

8. El compuesto de la reivindicación 5, donde R^f es hidrógeno y L es $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-)$, o $-\text{CH}_2-$.

40 9. Una composición extintora de incendios que comprende:

un disolvente y
 un compuesto de la reivindicación 1, donde R^f es un grupo fluorocarbono.

45 10. Una composición extintora de incendios que comprende:

un disolvente y
 un compuesto de la reivindicación 3.

50 11. El compuesto de la reivindicación 10, donde R^f es un grupo fluorocarbono C_6 .

12. Una composición extintora de incendios que comprende:
un disolvente y
un compuesto de la reivindicación 5.
- 5 13. Una composición extintora de incendios que comprende:
un disolvente;
un compuesto de la reivindicación 1 o 7;
un agente tensioactivo de hidrocarburo; y
10 un segundo tensioactivo fluorado.
14. Una composición extintora de incendios que comprende:
un disolvente y
15 un agente tensioactivo de glucósido de fluoroalquenilo que tiene una distribución no Flory de los glucósidos, y
enriquecida en poli[1,6]glucósido de fluoroalquenilo;
donde el tensioactivo de glucósido de fluoroalquenilo comprende al menos 90 % en moles de poli[1,6]glucósido
de fluoroalquenilo y menos de aproximadamente 10 5 en moles de monoglucósido de fluoroalquenilo; y
20 donde el poli[1,6]glucósido de fluoroalquenilo es un compuesto de la reivindicación 1.
15. Un método de extinción de incendios que comprende la aplicación a dicho incendio de una composición de
cualquiera de las reivindicaciones 9, 10, 12 o 13.