[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
A62D 1/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96192223.0

[43]公开日 1998 年 3 月 18 日

[11] 公开号 CN 1176606A

[22]申请日 96.1.11

[30]优先权

[32]95.1.20 [33]US[31]08/375,817

[32]95.12.15[33]US[31]08/573,190

[86]国际申请 PCT/US96/00425 96.1.11

[87]国际公布 WO96/22129 英 96.7.25

[85]进入国家阶段日期 97.8.28

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 R·M·弗林

S·D·托马斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 灭火方法和灭火组合物

[57]摘要

一种控制或扑灭火焰的方法。它是在火焰或火舌中加入（如喷射或漫灌）不可燃的灭火组合物，所述组合物包含至少一种一烷氧基或二烷氧基取代的全氟烷烃、全氟环烷烃、含全氟环烷基的全氟烷烃或含全氟环亚烷基的全氟烷烃化合物，所述化合物的全氟化部分还可有一个或多个链上杂原子。并且其沸点最好为 0—150℃。这些化合物具有良好的灭火能力并且是环境上可接受的。

权　利　要　求　书

1.一种控制或扑灭火焰的方法，包括在火焰或火舌中加入不可燃的灭火组合物的步骤，所述组合物包含至少一种一烷氧基或二烷氧基取代的全氟烷烃、全氟环烷烃、含全氟环烷基的全氟烷烃或含全氟环亚烷基的全氟烷烃化合物，所述化合物的沸点约为 0-150 ℃，并且在化合物的全氟化部分还可任选地包含一个或多个链上杂原子。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述化合物可用下述通式表示:

$$R_f\text{-}(O\text{-}R_h)_x \quad ,$$

其中 x 为整数 1 或 2；当 x 为 1 时，R_f选自具有 2 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基、含全氟环烷基具有 5 至约 8 个碳原子的全氟烷基、具有 4 至约 8 个碳原子的全氟环烷基；当 x 为 2 时，R_f选自具有 4 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟链烷二基或全氟亚烷基、含全氟环烷基或全氟环亚烷基具有 6-约 8 个碳原子的全氟链烷二基或全氟亚烷基、具有 4-约 8 个碳原子的全氟环链烷二基或全氟环亚烷基；各 R_h 独立地选自具有 1 至约 2 个碳原子的烷基；其中 R_f 可包含一个或多个链上杂原子。

3. 一种控制或扑灭火焰的方法，包括在火焰或火舌中加入不可燃的灭火组合物的步骤，所述组合物包含至少一种选自 $C_4F_9OCH_3$、$C_4F_9OC_2H_5$、c-$C_6F_{11}OCH_3$ 和 $C_3F_7OCH_3$ 的化合物。

4. 一种灭火组合物，它包含(a)至少一种一烷氧基或二烷氧基取代的全氟烷烃、全氟环烷烃、含全氟环烷基的全氟烷烃或含全氟环亚烷基的全氟烷烃化合物，所述化合物的沸点为 0-150 ℃，并在其全氟化部分上还可任选地包含一个或多个链上杂原子；和(b)至少一种选自氢氟化碳、氢氯氟化碳、全氟化碳、氯氟化碳、溴氟化碳、溴氯氟化碳、碘氟化碳和氢溴氟化碳的共灭火剂。

5.如权利要求 4 所述的组合物，其特征在于所述化合物可用下述通式表示:

$$R_f\text{-}(O\text{-}R_h)_x \quad ,$$

其中 x 为整数 1 或 2；当 x 为 1 时，R_f选自具有 2 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基、含全氟环烷基具有 5 至约 8 个碳原子的全氟烷基、具有 4 至约 8 个碳原子的全氟环烷基；当 x 为 2 时，R_f选自具有 4 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟链烷二基或全氟亚烷基，含全氟环烷基或全氟环亚烷基具有 6 至约 8 个碳原子的全氟链烷二基或全氟亚烷基、具有 4 至约 8 个碳原子的全氟环链烷二基或全氟环亚烷基；各 R_h 独立地选自具有 1 至 2 个碳原子的烷基；其中 R_f 可包含一个或多个链上杂原子。

6.如权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述共灭火剂选自氢氟化碳、氢氯氟化碳、全氟化碳、氯氟化碳、溴氟化碳、溴氯氟化碳和氢溴氟化碳。

7.一种灭火组合物，包含(a) 至少一种选自 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、c-$C_6F_{11}OCH_3$ 和 $C_3F_7OCH_3$ 的化合物；和(b)至少一种选自氢氟化碳、氢氯氟化碳、全氟化碳、氯氟化碳、溴氟化碳、溴氯氟化碳、碘氟化碳和氢溴氟化碳的共灭火剂。

8. 一种在内有非自持型可燃材料的含空气的密封区域内防止起火或突燃的方法，是将在通常条件下基本上为气态不可燃的灭火组合物加入到所述含空气的密封区域内，所述灭火组合物包含至少一种一烷氧基或二烷氧基取代的全氟烷烃、全氟环烷烃、含全氟环烷基的全氟烷烃或含全氟环亚烷基的全氟烷烃化合物，所述化合物的沸点为 0-150 ℃，并在其全氟化部分上还可任选地包含一个或多个链上杂原子，所述组合物加入并保持的量应足以使所述密封区域内空气的每摩尔氧气总量的热容量能抑制密封区域内可燃材料的燃烧。

9.如权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述化合物可用下述通式表示:

$$R_f\text{-}(O\text{-}R_h)_x \quad ,$$

其中 x 为整数 1 或 2；当 x 为 1 时， R_f选自具有 2 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基、含全氟环烷基具有 5 至约 8 个碳原子的全氟烷基、具有 4 至约 8 个碳原子的全氟环烷基；当 x 为 2 时， R_f选自具有 4 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟链烷二基或全氟亚烷基，含全氟环烷基或全氟环亚烷基具有 6 至约 8 个碳原子的全氟链烷二基或全氟亚烷基、具有 4 至约 8 个碳原子的全氟环链烷二基或全氟环亚烷基；各 R_h 独立地选自具有 1 至 2 个碳原子的烷基；其中 R_f可包含一个或多个链上杂原子。

10. 一种在内有非自持型可燃材料的含空气的密封区域内防止起火或突燃的方法，是将在通常条件下基本上为气态不可燃的灭火组合物加入所述含空气的密封区域内，所述灭火组合物包含至少一种选自 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、c-$C_6F_{11}OCH_3$ 和 $C_3F_7OCH_3$ 的化合物，所述组合物加入并保持的量应足以使所述密封区域内空气的每摩尔氧气总量的热容量能抑制密封区域内可燃材料的燃烧。

说　明　书

灭火方法和灭火组合物

本发明的领域

本发明涉及包含至少一种部分氟化化合物的灭火组合物，并涉及使用这种组合物扑灭、控制或防止火焰的方法。

本发明的背景

已知有各种不同的灭火剂和方法，使用时视其所处理火焰范围的大小和发生地点，火焰涉及的可燃材料的类型进行选择。在固定的包围区域(例如计算机房、储存库、电信转换控制室(telecommunications switching gear rooms)、图书馆，文献档案馆、石油泵站等)内，传统上使用卤代烃灭火剂。这种试剂不仅有效，而且与水不同，作为“清洁的灭火剂”，它对包围区域或其内容物的影响是非常小的。

最常用的卤代烃灭火剂为含溴的化合物，例如溴三氟甲烷(CF_3Br， Halon 1301)和溴氯二氟甲烷(CF_2ClBr， Halon 1211)。这些含溴卤化碳在灭火中非常有效，并且它们可以由手提设备或由火焰探测器启动的自动化室内漫灌系统(automatic room flooding system)输送出来。然而，这些化合物被认为会引起大气中臭氧的消耗。蒙特利尔议定书及其附带修正件指出应该中止 Halon 1211 和 1301 的生产(例如参见 P. S. Zurer，“Looming Ban on Production of CFCs, Halons Spurs Switch to Substitutes”，化学和工程新闻，第 12 页， 1993 年 11 月 15 日)。

这样，在技术上就产生了对于常用含溴灭火剂替代物的需要。这种替代物应具有较低的臭氧消耗能力；应具有扑灭、控制或防止火焰或火舌的性能，所述的火焰或火舌例如是 A 类(垃圾，木材或纸张)， B 类(可燃的液体或油脂)和/或 C 类(电子设备)火焰；并且应该是清洁的灭火剂，即在电学上不导电，是挥发性或气态的，并不留下残渣。该替代物最好还应是低毒性的，在空气中不会形成可燃混合物，在灭火应用中具有可接受的热和化学稳定性，并且具有短的大气寿命和低的全球升温潜能。

业已提出了各种不同的氟化烃作为灭火剂。例如，美国专利 5,040,609 和 5,115,868(Dougherty 等人)描述了一种使用含 CHF_3 的组合物来扑灭、防止和控制火焰的方法。

美国专利5,084,190(Fernandez)披露了一种使用含至少一种氟代丙烷的组合物来扑灭、防止和控制火焰的方法。

美国专利 5,117,917(Robin 等人)描述了在灭火设备中使用完全氟化、饱和的 C_2， C_3 和 C_4 化合物。

美国专利 5,124,053(Iikubo 等人)披露了使用高氟化、饱和的 C_2 和 C_3 氢氟化碳作为灭火剂。

美国专利 5,250,200(Sallet)描述了一种环境安全的消防方法，该方法是直接将火焰/火舌扑灭量的ODP基本上为零的氢氟烷烃化合物(除了四氟乙烷或五氟乙烷外)加入燃烧的火焰或火舌中。

业已提出将部分氟化的醚作为氯氟化碳的替换物(例如参见 Yamashita 等人在 International Conference on CFC and BFC (Halons), Shanghai, China, 1994 年 8 月 7-10， 55-58 页中所述)。

法国专利出版物 2,287,432(Societe Nationale des Poudres et Explosifs)描述了新的部分氟化的醚及其制备方法。据称该化合物可用作安眠药剂和麻醉剂；用作制备热稳定、耐火或自润滑聚合物的单体；并可用在植物保护和植物药物领域中。

德国专利出版物 1,294,949(Farbwerke Hoechst AG)描述了一种制造全氟烷基-烷基醚的技术，据称这种化合物可用作麻醉剂和制备麻醉剂和聚合物的中间体。

世界专利出版物 WO 94/20588(Nimitz 等人)披露了用作氯氟化碳和卤素取代物的氟碘碳共混物。

本发明的概述

本发明的一个方面是提供一种控制或扑灭火焰的方法。该方法是向火焰或火舌中加入(例如通过喷射或漫灌(flooding))不可燃(在使用条件下)的灭火组合物，该组合物包含至少一种一烷氧基或二烷氧基取代的全氟烷烃、全氟环烷烃、含全氟环烷基的全氟烷烃、或含全氟环亚烷基的全氟烷烃化合物。所加入的灭火组合物的量应足以扑灭火焰或火舌。组合物中所用的化合物在其全氟化部分上还可以包含一个或多个链上的杂原子(例如氧或氮)，并且所述化合物的沸点最好为约 0 ℃-约 150 ℃。

不管其氢含量为多少，本发明方法所用的烷氧基取代的全氟化合物在扑灭火焰或火舌中出奇地有效，此外它们中的大部分不留残渣(即作为清洁的灭火剂)。另外，在酸、碱和氧化剂存在的情况下该化合物显示出意想不到的很高稳定性。与溴氟化碳、溴氯氟化碳和许多为此的替代物(例如氢氯氟化碳和氢氟化碳)相比，这些化合物的毒性和可燃性很低，臭氧消耗能力为零，并且其大气寿命短，全球升温潜能低。由于这些化合物显示出的灭火能力很好，而且在环境上是可接受的，所以它们能满足技术上寻找替代物来代替被认为会破坏地球臭氧层的常用

含溴灭火剂的需求。

本发明的另一个方面还提供一种灭火组合物和在密封区域内防火的方法。

本发明的详细描述

可在本发明方法和组合物中使用的化合物为一烷氧基或二烷氧基取代的全氟烷烃、全氟环烷烃、含全氟环烷基的全氟烷烃、和含全氟环亚烷基的全氟烷烃化合物。这些化合物可以在其分子的全氟化部分还含有链上杂原子(一个或多个),也可以不含杂原子，所述的这类化合物可单独使用其一种，或多种结合起来使用，或与其它常用灭火剂(例如氢氟化碳，氢氯氟化碳，全氟化碳，氯氟化碳，溴氟化碳，溴氯氟化碳，碘氟化碳和氢溴氟化碳)结合起来使用。该类化合物在环境的温度和压力条件下，可为固体、液体或气体，但以液态或蒸气状态(或两者兼而有之)进行灭火为佳。因此，通常状态为固体的化合物宜通过熔化、升华或溶解在液体共灭火剂中转变成液体和/或蒸气之后使用。这种转变可在化合物受到火焰或火舌热量的条件下发生。

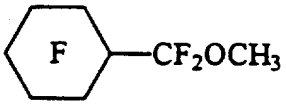
一类有用的烷氧基取代的全氟化合物为可用下述通式(I)表示的化合物:

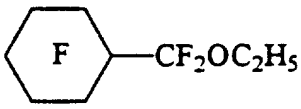
$$R_f\text{-}(O\text{-}R_h)_x \qquad (I)$$

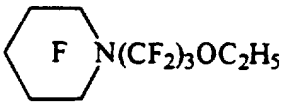
其中 x 为整数 1 或 2；当 x 为 1 时，R_f选自具有 2 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基、含全氟环烷基具有 5 至约 8 个碳原子的全氟烷基、具有 4 至约 8 个碳原子的全氟环烷基；当 x 为 2 时，R_f选自具有 4-至 8 个碳原子的直链或支链全氟链烷二基(perfluoroalkanediyl group)或全氟亚烷基、含全氟环烷基或全氟环亚烷基具有 6 至约 8 个碳原子的全氟链烷二基或全氟亚烷基、具有 4 至约 8 个碳原子的全氟环链烷二基或全氟环亚烷基；各 R_h 独立地选自含 1 至约 2 个碳原子的烷基；其中 R_f(但不是 R_h)可包含(可能包含)一个或多个链上杂原子。全氟烷基、全氟链烷二基和全氟亚烷基中所含的全氟环烷基和全氟环亚烷基还可任选地(独立地)被如一个或多个具有 1 至约 4 个碳原子的全氟甲基所取代。

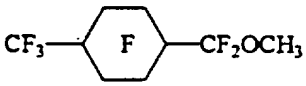
较好地，x 为 1，化合物通常为液态或气态(即在环境的温度和压力条件下为液态或气态)。更好地，x 为 1；R_f选自具有 3 至约 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基、含全氟环烷基具有 5 至约 7 个碳原子的全氟烷基、具有 5 至约 6 个碳原子的全氟环烷基；R_h 为甲基；R_f可包含一个或多个链上杂原子；并且 R_f中的碳原子数与 R_h 中的碳原子数之和大于或等于 4。全氟烷基、全氟链烷二基和全氟亚烷基中所含的全氟环烷基和全氟环亚烷基还可任意地(独立地)被如一个或多个全氟甲基所取代。

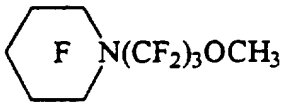
适用于本发明方法和组合物的烷氧基取代的全氟化合物的典型例子包括下述一些化合物:

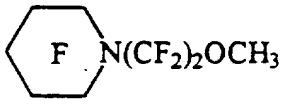












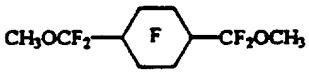


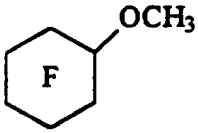
$n\text{—}C_4F_9OCH_3$

$n\text{—}C_4F_9OC_2H_5$

$CF_3CFCF_2OCH_3$ (CF_3)

$CF_3CFCF_2OC_2H_5$ (CF_3)





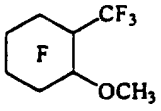
$C_8F_{17}OCH_3$

$CH_3O(CF_2)_4OCH_3$



$C_3F_7OCH_3$

$C_5F_{11}OC_2H_5$



$CF_3OC_2F_4OC_2H_5$

$C_3F_7OCFCF_2OCH_3$ (CF_3)

$(CF_3)_2CFOCH_3$

$(CF_3)_3C\text{—}OCH_3$

$C_4F_9OC_2F_4OCF_2CF_2OC_2H_5$

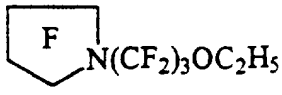
$C_4F_9O(CF_2)_3OCH_3$





$(C_2F_5)_2NCF_2CF_2OCH_3$

$(C_2F_5)_2NC_3F_6OCH_3$



和 1,1-二甲氧基全氟环己烷。

适用于本发明方法的烷氧基取代的全氟化合物可通过全氟化醇盐的烷基化反应制得，所述全氟化醇盐是在无水的极性、质子惰性的溶剂中，由相应的全氟化酰基氟或全氟化酮与无水碱金属氟化物(例如氟化钾或氟化铯)或无水氟化银反应制得。(参见例如在上述法国专利出版物 2,287,432 和德国专利出版物 1,294,949 中所述的制备方法)。或者，使氟化叔醇与碱，例如氢氧化钾或氢化钠反应，获得全氟化叔醇盐，然后它再与烷基化试剂反应而被烷基化。

上述制备中适用的烷基化试剂包括硫酸二烷基酯(例如硫酸二甲酯)、烷基卤(例如甲基碘)、对甲苯磺酸烷基酯(例如对甲苯磺酸甲酯)、全氟烷烃磺酸烷基酯(例如全氟甲烷磺酸甲酯)等。合适的极性、质子惰性溶剂包括无环醚如二乙醚、乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚；羧酸酯如甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯；烷基腈如乙腈；烷基酰胺如 N，N-二甲基甲酰胺、N，N-二乙基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮；烷基亚砜如二甲基亚砜；烷基砜如二甲基砜、四亚甲基砜和其它四氢噻吩砜；噁唑烷酮如 N-甲基-2-噁唑烷酮；以及它们的混合物。

全氟化酰基氟(用于制备烷氧基取代的全氟化合物)可使用无水氟化氢(Simons ECF)或 KF.2HF(Phillips ECF)作为电解质，对相应的烃羧酸(或其衍生物)进行电化学氟化(ECF)制得。全氟化酰基氟和全氟化酮也可通过对全氟化羧酸酯(它可由相应的烃或部分氟化羧酸酯经与氟气直接进行氟化制得)进行离解制得。离解可通过下述方法完成，在反应条件下将全氟化酯与氟离子源物质接触(参见美国专利 3,900,372 (Childs)中所述的方法)，或将该酯与至少一种引发剂化合，所述引发剂选自气态非羟基亲核试剂、液态非羟基亲核试剂、至少一种非羟基亲核试剂(气态、液态或固态)与至少一种对酰化剂是惰性的溶剂的混合物。

离解所用的引发剂为那些能与全氟化酯进行亲核反应的气态或者液态的非羟基亲核试剂或者气态、液态或固态非羟基亲核试剂(一种或多种)和溶剂的混合物(以下称为“溶剂混合物”)。其中存在少量的羟基亲核试剂是容许的。合适的气态或液态非羟基亲核试剂包括二烷基胺，三烷基胺，羧基酰胺(carboxamide)，烷基亚砜，氧化胺，噁唑烷酮，吡啶等和它们的混合物。溶剂混合物所用的合适的非羟基亲核试剂包括上述的气态或液态非羟基亲核试剂以及固态非羟基亲核试剂，例如可以碱金属盐、铵盐、烷基取代的铵盐(一，二，三或四取代)或季鏻盐形式使用的氟化物、氰化物、氰酸盐、碘化物、卤化物、溴化物、乙酸盐、硫醇盐、醇盐、硫代氰酸盐、叠氮化物、三甲基甲硅烷基二氟化物、亚硫酸氢盐和二氟化物阴离子以及它们的混合物。这些盐类通常可以商品购得，但若需要的话，可以用已知方法制得，例如，用 M. C. Sneed 和 R. C. Brasted 在综合无机化学，

第 6 卷(碱金属)， 61-64 页， D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1957)和 H. Kobler 等人在 Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1937 中所述的方法。 1， 4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和类似物也是合适的固态亲核试剂。

本发明的灭火方法可以这样进行，将包含至少一种上述烷氧基取代的全氟化合物的不可燃的灭火组合物加入火焰或火舌中。全氟化合物可以单独或相互混和或与其它常用灭火剂混和使用，所述其它常用灭火剂例如氢氟化碳，氢氯氟化碳，全氟化碳，氯氟化碳，溴氟化碳，溴氯氟化碳，碘氟化碳和氢溴氟化碳。可以选择这种共灭火剂以提高灭火组合物对特定类型(范围大小或发生地点)火焰的灭火能力或改进其物理性能(例如作为推进剂提高其加入流量)，共灭火剂与全氟化合物(一种或多种)的使用比例应使所得的组合物在空气中不会形成可燃混合物。组合物所用的全氟化合物(一种或多种)的沸点较好地为约 0 ℃至约 150 ℃，更好地为约 0 ℃至约 110 ℃。

灭火组合物较好地是以气态或液体状态(或两者兼而有之)使用，将组合物“加入”火焰的任何已知方法都可使用。例如，通过射出(例如使用常规的手提(或固定)灭火设备)，通过喷雾，或通过漫灌(例如通过(使用合适的管道，阀门和控制器)将组合物释放到包围火焰的密封空间内)来投放组合物。该组合物还可以与惰性推进剂如氮气，氩气或二氧化碳结合起来使用，以便提高组合物从所用的喷射或漫灌设备中排放的速度。当通过射出来投放组合物时，宜用沸点为约 20 ℃至约 110 ℃的全氟化合物(一种或多种)，尤其是通常条件下为液体的全氟化合物。当通过喷雾来投放组合物时，宜用沸点为约 20 ℃至约 110 ℃的全氟化合物(一种或多种)，当通过漫灌来投放组合物时，宜用沸点为约 0 ℃至约 70 ℃的全氟化合物(一种或多种)尤其是通常条件下为气态的全氟化合物。

灭火组合物加入到火焰或火舌中的量应足以扑灭火焰或火舌。本领域的技术熟练者知道，扑灭特定火焰所需的灭火组合物的量将视火灾的特性和范围而定。当通过漫灌来投放灭火组合物时，杯状燃烧器试验的数据(例如下文实施例所述的类型)可用来确定扑灭特定类型和大小火焰所需的灭火组合物的量或浓度。

本发明还提供一种灭火组合物，它包含(a)至少一种一烷氧基或二烷氧基取代的全氟烷烃、全氟环烷烃、含全氟环烷基的全氟烷烃，或含全氟环亚烷基的全氟烷烃化合物，该化合物的全氟化部分还可任选地包含链上杂原子；和(b)至少一种选自氢氟化碳、氢氯氟化碳、全氟化碳、氯氟化碳、溴氟化碳、溴氯氟化碳、碘氟化碳和氢溴氟化碳的共灭火剂。共灭火剂宜选自氢氟化碳、氢氯氟化碳、全氟化碳、氯氟化碳、溴氟化碳、溴氯氟化碳和氢溴氟化碳；使用氢氟化碳、氢氯氟化碳、全氟化碳和氢溴氟化碳更好。可用于灭火组合物的共灭火剂的代表性例子包括 $CF_3CH_2CF_3$， $C_5F_{11}H$， $C_6F_{13}H$， C_4F_9H， HC_4F_8H， CF_3H， C_2F_5H，

CF_3CFHCF_3，$CF_3CF_2CF_2H$，CF_3CHCl_2，C_4F_{10}，C_3F_8，C_6F_{14}，C_2F_5Cl，CF_3Br，CF_2ClBr，CF_3I，CF_2HBr 和 CF_2BrCF_2Br。共灭火剂与全氟化合物之比应使所得的组合物在空气中不会形成可燃混合物(如标准试验方法 ASTM E681-85 中所定义的)。

上述烷氧基取代的全氟化合物不仅可用于控制和扑灭火焰，而且还可防火。因此，本发明也提供一种在内有非自持型可燃材料的含空气的密封区域内防止起火或突燃的方法。该方法是将基本上为气态，即在使用条件下为气态或雾状的不可燃的灭火组合物加入含空气的密封区域内，所述灭火组合物包含至少一种一烷氧基或二烷氧基取代的全氟烷烃、全氟环烷烃、含全氟环烷基的全氟烷烃或含全氟环亚烷基的全氟烷烃化合物，该化合物在其全氟化部分还可任选地包含链上杂原子，该组合物加入并保持的量应足以使密封区域内空气的每摩尔氧气总量的热容量能抑制密封区域内可燃材料的燃烧。

灭火组合物的投放一般是通过漫灌或喷雾方法进行的，例如通过(使用合适的管道，阀门和控制器)将组合物释放到包围火焰的密封空间内。然而，任何已知的投放方法都可以使用，只要合适量的组合物能以合适的时间间隔加入到密封区域内。或者还可添加使用惰性推进剂以提高进入速度。

为了起防火的作用，可选择烷氧基取代的全氟化合物(一种或多种)(和任何所用的共灭火剂(一种或多种))以提供在使用条件下基本上为气态的灭火组合物。较好化合物(一种或多种)的沸点为约 0 ℃至约 110 ℃。

组合物加入并保持的量应在足以使密封区域内的空气达到能抑制密封区域内可燃材料燃烧的每摩尔氧气总量热容。抑制燃烧所需的最小热容随密封区域内存在的特定可燃材料的可燃性而变。而可燃材料的可燃性则按化学组成和物理性能如相对于体积的表面积，孔隙度等等而变。

通常，最小热容为每摩尔氧气约 45 卡/℃适合于中等可燃的材料(例如木材和塑料)，最小热容为每摩尔氧气约 50 卡/℃适合于高度可燃的材料(例如纸张，布匹和某些挥发性可燃液体)。若需要的话，还可以设法产生更大的热容，但对于涉及更多的费用来说，其火焰抑制性的提高不大。计算热容(每摩尔氧气总量)的方法是众所周知的，例如参见美国专利 5,040,609 (Dougherty 等人)中所述的计算方法。

本发明的防火方法可用于消除空气维持燃烧的特性，因而能抑制无人密封区域内存在的可燃材料(例如纸张，布匹，木材，可燃液体和塑料物品)的燃烧。(该方法也可用于住人的区域，但其毒性试验目前还不完全)。若火焰的威胁始终存在，则该方法可以连续使用，而若产生起火或突燃的威胁，则该方法可用作应急措施。

本发明的目的和优点由下述实施例作进一步说明，但不应将这些实施例所列举的具体材料及其量以及其它条件和细节看作是对本发明的不适当限制。

实施例

本发明方法和组合物所用的烷氧基取代的全氟化合物对环境的影响由下述测定某些化合物的大气寿命和全球升温潜能(GWP)来评价。

大气寿命

各种样品化合物的大气寿命($\tau_{样品}$)，用 Y. Tang 在其硕士论文各种氟碳化物的大气灾难， Massachusetts Institute of Technology (1993)中所述的方法来计算。按该方法，将一紫外(UV) 充气光电池充以一种样品化合物、一种参照化合物(CH_4 或 CH_3Cl)、臭氧和水蒸气。然后在水蒸气和一种惰性缓冲气体即氮气存在的条件下，令臭氧经光解分解产生羟基。随着样品化合物和参照化合物与气相中的羟基进行反应，它们的浓度由傅里叶(Fourier)转移红外光谱(FTIR)测定。相对于参照化合物与羟基反应的速度常数($k_{参照}$)，测出样品化合物与羟基反应的速度常数($k_{样品}$)，然后使用下述公式计算大气寿命(其中 τ_{CH4} 和 k_{CH4} 都是已知数值):

$$\tau_{样品} = \frac{\tau_{CH_4}}{\left(\frac{K_{样品}}{K_{参照}}\right)\left(\frac{K_{参照}}{K_{CH_4}}\right)}$$

在 298K 时测定各个样品化合物的速度常数(使用 CH_4 作为参照化合物，再使用 CH_3Cl 作为参照化合物)，计算大气寿命值，而后取平均值。结果列于表 A 中标题为“大气寿命”一栏内。为了对比起见，几种氢氟化碳的大气寿命也列于表 A 中。

以 Cooper 等人在 Atmos. Environ. 26A, 7, 1331 (1992)中所述相类似的方式，也从在最高占有分子轨道(HOMO)能量与氢氟化碳和氢氟化碳醚的已知大气寿命之间推出的相互关系估算了大气寿命。该相互关系在下面几个方面与 Cooper 等人发现的相互关系不同：是使用较大的数据组来推出相互关系的；如 Zhang 等人在 J. Phys. Chem. 98 (16), 4312 (1994)中所述，用于相互关系的大气寿命是在 277K 由样品相对于 CH_3CCl_3 的羟基活性来测定的；是用 MOPAC/PM3 (一种半经验分子轨道程序包)来计算 HOMO 能量的；样品中存在的氢原子数包括在相互关系内。结果列于表 A 中标题为“估算的大气寿命”一栏内。

全球升温潜能

使用上述大气寿命的计算值和红外吸光度实验数据在有关光谱区(一般为500-2500 cm^{-1})进行积分的结果，计算了各种样品化合物的全球升温潜能(GWP)。该计算是根据气候变化政府间专家小组在气候变化：IPCC 科学评价，Cambridge University Press (1990)中提出的 GWP 定义进行的。按该专家小组的定义，GWP 是由于释放 1 千克样品化合物而引起的，在规定的积分时间范围(ITH)积分潜在升温相对于由于释放 1 千克 CO_2 而引起的相应升温的比值，使用下述公式计算:

$$GWP_{样品} = \frac{\int_0^{ITH} \Delta TxCo_x e^{-t/\tau_x} dt}{\int_0^{ITH} \Delta Tco_2 Cco_2 dt}$$

其中ΔT 是计算出的因大气中存在一特定化合物而引起的地球表面温度的变化(使用散布片模型(使用 Fisher 等人在 Nature 344, 513 (1990)中所述的参数)计算，所述散布片模型是由大气和环境研究公司的较完整的一维辐射对流模型(由 Wang 等人在 J. Atmos. Sci. 38, 1167 (1981)和 J Geophys. Res. 90, 12971 (1985)中所述)推导出来的)，C 是化合物在大气中的浓度，τ 是化合物的大气寿命(上述计算值)，x 系指明所关的化合物。积分后，上述公式变成:

$$GWP_{样品} = \frac{\Delta T_x Co_x \tau_x \left[1 - e^{-ITH/\tau x}\right]}{\Delta Tco_2 (1.3x10^{-10}) \left[A_1 \tau_1 (1 - e^{-ITH/\tau_1}) + A_2 \tau_2 (1 - e^{-ITH/\tau_2}) + A_3 \tau_3 (1 - e^{-ITH/\tau_3})\right]}$$

其中，在 Siegenthaler(1983)的耦合海洋大气 CO_2 模型中，A_1 = 0.30036，A_2 = 0.34278，A_3 = 0.35686，τ_1 = 6.993，τ_2 = 71.108，τ_3 = 815.73。计算结果列于下表 A 中。

表 A

化合物	估算的大气寿命(年)	大气寿命(年)	全球升温潜能(100 年 ITH)
C_2F_5-CH_3	12.6		
C_2F_5-O-CH_3	1.6		
C_3F_7-CH_3	9.6		
C_3F_7-O-CH_3	1.9		
C_4F_9-CH_3	7.0		
C_4F_9-O-CH_3	1.9	5.5	330
C_4F_9-C_2H_5	2.0		
C_4F_9-O-C_2H_5	0.5	1.2	70
c-C_6F_{11}-CH_3	13.7		
c-C_6F_{11}-O-CH_3	1.8	3.8	170
CF_3H	252	280*	9000*

* SNAP 技术背景文件: 关于使用 1 类臭氧消耗物质替代物的风险筛选(risk screen): 火焰的抑制和爆炸的防止, U.S. EPA(1994 年 3 月)。

从表 A 可以看出, 与相应的氢氟化碳, 即含相同碳原子数的氢氟化碳相比, 各种烷氧基取代的全氟化合物具有意想不到的较短大气寿命。因此, 较之与氢氟化碳(先前提出作为氯氟化碳的代用品), 烷氧基取代的全氟化合物较能在环境上为人们所接受。

同样还评价了本发明方法和组合物所用烷氧基取代的全氟化合物的化学稳定性, 以确定其在清洁和涂覆用途中使用的适宜性。如下所述, 在这些试验中, 将化合物与一种化学试剂如乙酸钠水溶液、 KOH 水溶液、浓硫酸或高锰酸钾在丙酮中的溶液相接触, 以测定化合物对碱、酸或氧化剂的稳定性。

在碱存在下的稳定性

为了评价水解稳定性, 将 10 g 烷氧基取代的全氟化合物样品与 10 g 0.1 M NaOAc 混和, 然后封装在一根 2.54cm(内径)、 9.84 cm 长的 Monel™ 400 合金(66 % 镍、 31.5 % 铜、 1.2 % 铁以及几种少量组分)管子(购自 Paar Instrument Co., Moline, Illinois , 部件号码 4713 cm)当中。将管子放在强制空气对流烘箱内于 110 ℃时加热 16 小时。冷至室温后, 用 1ml 总离子强度的调节缓冲液(TISAB , 购自 Orion Research, Inc.,一种 1 , 2-环己烯二次氮基四乙酸、去离子水、乙酸钠、氯

化钠和乙酸的混合物)稀释 1 ml 的管内容物样品。氟离子(全氟化合物与 NaOAc 水溶液的任何反应所产生)浓度使用具有预先用 0.5 和 500 ppm F^- 溶液校准过的 F^- 特定电极的 Orion 型号为 720A 的库仑计测定。基于所测定的氟离子浓度，计算出 NaOAc 水溶液与全氟化合物反应产生的 HF 的速度。列于下表 B 中的结果表明，烷氧基取代的全氟化合物在这些条件下对碱是稳定的。

表 B

	$C_4F_9OCH_3$	$C_4F_9OC_2H_5$	c-$C_6F_{11}OCH_3$
HF 产生速度 (μg/g/hr)	0.67	0.22	0.33

为了评价在更强碱性条件下的水解稳定性，在 250 ml 装有过顶搅拌器，冷凝管和温度计的烧瓶中，将 $C_4F_9OCH_3$(125 g，纯度为 99.8 %， 0.5 mol)与氢氧化钾 (29.4 g， 0.45 mol，溶于 26.1 g 水中)混和，所得溶液在 58 ℃ 回流 19 小时。在回流后的溶液中加入水(50 mL)，馏出所得的产物。将所得馏出液的下层含氟化合物相与上层相分离，用水(100 mL)洗涤，获得 121.3 g 纯度和组成都与起始物料相同(由气相色谱法测定)的回收的 $C_4F_9OCH_3$。用标准 1.0 N HCl 滴定留在反应烧瓶中的碱性水溶液，显示出起始加入的 KOH 未被消耗掉，表明全氟化合物在碱存在下是稳定的。

在酸存在下的稳定性

为了评价在酸性条件下的水解稳定性，在 50 ml 装有搅拌棒和回流冷凝管的烧瓶中，将 $C_4F_9OCH_3$(15 g， 0.06 mol)与硫酸(10 g， 96 重量%， 0.097 mol)混和。在室温下搅拌所得的混合物 16 小时，然后将所得的上层含氟化合物相与所得的下层硫酸相分离。这含氟化合物相的气液色谱(GLC)分析表明，只存在起始全氟化合物，没有可测出量的 $C_3F_7CO_2CH_3$，即所期望的水解产物。鉴于 England 在 J. Org. Chem. 49, 4007 (1984)中的讨论，这个结果(表明全氟化合物在酸存在下是稳定的)是令人惊奇的，该文指出“人们知道连接在同样带有烷基醚基的碳原子上的氟原子对亲电子试剂是不稳定的。它们在浓硫酸中易于水解，这样就提供了一种合成某些含氟酸酯的途径”。

在氧化剂存在下的稳定性

为了评价氧化稳定性，将高锰酸钾(20 g， 0.126 mol)溶于丙酮中，在所得溶液中加入 $C_4F_9OCH_3$(500 g，纯度为 99.9 %， 2.0 mol)。将溶液回流 4 小时，未显示出高锰酸盐的消耗(不存在棕色 MnO_2，这就是证据)。然后将回流溶液蒸馏到

500 ml 盛满水的 Barrett 阱中。将所得混合物的下层含氟化合物相与上层相分离，用四份 1.5l 的水相继洗涤， 通过硅胶柱干燥，获得 471 g 产物。产物的气相色谱分析显示，起始全氟化合物没有降解的迹象，表明化合物在氧化剂存在的条件下是稳定的。

闪点试验

用 ASTM D3278-89 中的标准方法测试烷氧基取代的全氟化合物 $C_4F_9OCH_3$，$C_4F_9OC_2H_5$ 和 c-$C_6F_{11}OCH_3$ 的闪点。测定的结果是这些化合物都各没有闪点。

如下所述，制备了几种不同的烷氧基取代的化合物用于灭火:

$C_4F_9OC_2H_5$ 的制备

在 20 加仑容量装有搅拌器和冷却系统的哈斯特镍合金 C 反应器中，加入喷雾干燥的氟化钾(7.0 g， 120.3 mol)。密封反应器，将反应器内的压力降至小于 100 托。然后，在反应器中再加入无水二甲基甲酰胺(22.5 kg)，在恒定搅拌下将反应器冷却至低于 0 ℃的温度。在反应器中又加入七氟丁酰氟(22.5 kg，纯度为 58 %， 60.6 mol)。当反应器的温度达到-20 ℃时，在大约 2 小时的时间内往反应器中加入硫酸二乙酯(18.6 kg， 120.8 mol)。然后，在连续搅拌下令所得混合物保持 16 小时，然后升温至 50 ℃保持 4 小时，令反应完全，再冷至 20 ℃。接着，在 3 小时的时间内从反应器中排出挥发性物质(主要为起始七氟丁酰氟中存在的全氟氧杂环戊烷)。然后再次密封反应器，在反应器中缓慢地加入水(6.0 kg)。在水与沉降的未反应全氟丁酰氟进行了放热反应之后，将反应器冷至 25 ℃，搅拌反应器内容物 30 分钟。小心地释放反应器压力，取出所得产物的下层有机相，获得 17.3 kg 物质，它为 73 % 的 $C_4F_9OC_2H_5$(b.p. = 75 ℃)。由 GCMS 以及 ^1H 和 ^{19}F NMR 证实了产物的成分。

$C_4F_9OCH_3$ 的制备

以与上述实施例 7 相同的设备和相类似的步骤进行反应，但使用下述物料:喷雾干燥的氟化钾(6 kg， 103.1 mol)、无水二甲基甲酰胺(25.1 kg)、全氟丁酰氟(58 % 纯度， 25.1 kg， 67.3 mol)和硫酸二甲酯(12.0 kg， 95.1 mol)。获得 22.6 kg 产物，它为 63.2 % 的 $C_4F_9OCH_3$(b.p. = 58-60 ℃)。由 GCMS 和 ^1H 以及 ^{19}F NMR 证实了产物的成分。

c-$C_6F_{11}OCH_3$ 的制备

在 500 ml 装有过顶搅拌器、滴液漏斗和冷凝管的三颈圆底烧瓶中，加入无水

氟化铯(27.4 g， 0.18 mol)、无水二甘醇二甲醚(258 g)和硫酸二甲酯(22.7 g， 0.18 mol)。然后，在所得的搅拌混合物中滴加入全氟环己酮(50 g， 0.18 mol)，滴加之后继续搅拌 18 小时。在所得的混合物中加入水(大约 200 ml)，将混合物的下层含氟化合物相与上层相分离，用饱和氯化钠水溶液洗涤一次。由于含氟化合物相仍然含有约 12 % 的二甘醇二甲醚，在其中加入水，对所得的产物进行共沸蒸馏，获得 32.8 g 不含二甘醇二甲醚的 c-$C_6F_{11}OCH_3$(b.p. = 100 ℃)。由 IR、 GCMS 和 ^1H 以及 ^{19}F NMR 证实了产物的成分。

$C_3F_7OCH_3$ 的制备

给带有套管的 1 升圆底烧瓶装上过顶搅拌器、固体二氧化碳/丙酮冷凝管和滴液漏斗。在烧瓶内加入喷雾干燥的氟化钾(85 g， 1.46 mol)和无水二甘醇二甲醚(375 g)，然后使用再循环冷冻系统冷至约-20 ℃。在约 1 小时的时间内往烧瓶中加入 C_2F_5COF(196 g， 1.18 mol)。然后将烧瓶加热到约 24 ℃，接着在 45 分钟内，经滴液漏斗滴加入硫酸二甲酯(184.3 g， 1.46 mol)。将所得混合物在室温下搅拌过夜。而后，往混合物中滴加入水(总量为 318 mL)。将混合物转移到 1 升圆底烧瓶中，共沸蒸馏所得的产物醚。将所得馏出液的下层产物相与上层水相分离，用冷水洗涤一次，随后蒸馏获得 180 g 产物(b.p. 36 ℃；由 GLC 测定纯度>99.9 %)。由 GCMS 和 ^1H 以及 ^{19}F NMR 证实了产物的成分。

$C_5F_{11}OCH_3$ 的制备

使用无水氟化钾(32 g， 0.55 mol)、无水二甘醇二甲醚(375 g)、甲基三烷基(C_8-C_{10})氯化铵(Adogen™ 464，购自 Aldrich Chemical Company， 12.5 g)、C_4F_9COF(218 g，纯度为 60.7 %， 0.5 mol)和硫酸二甲酯(69.3 g， 0.55 mol)，基本上按实施例 3 的方式制备标题化合物。在室温下搅拌反应混合物过夜。然后在混合物中加入大约 100 mL 10 % 氢氧化钾水溶液，从混合物共沸蒸馏出所得产物。将所得馏出液的下层相与上层相分离，水洗，用氢氧化钾水溶液(53 g， 50 %)处理，然后回流 1 小时。第二次共沸蒸馏并水洗获得粗产物，该粗产物通过十块板的多孔柱蒸馏进一步提纯，获得产物醚(沸点为 82-84 ℃；由 GLC 测定纯度为 96.2 %)。由 GCMS 和 ^1H 以及 ^{19}F NMR 证实了产物的成分。

实施例 1-4 和对比例 A-D

经常是使用关于清洁剂灭火体系的 NFPA(国家消防协会)2001 标准， 1994 年版的第 A-3-4.2.2.节(标题为灭火浓度)中所述的杯状燃烧器试验来测试清洁灭火组合物的灭火能力的。在这个试验中，可以使用一种设备，该设备由 8.5 cm I.D.(内

径)× 53 cm 高的一个外烟囱和 3.1 cm O.D.(外径)、2.15 cm I.D.、位于外玻璃烟囱顶端 30.5 cm 以下处的一个内燃料杯状燃烧器组成。令空气从烟囱底部的一个玻璃珠分配器以 40 l/min 的流量通过环状区域。将待评价的灭火组合物逐渐地加入到空气流中(进入玻璃珠分配器之前),直至火焰(来自杯状燃烧器中燃烧的燃料,如庚烷)被扑灭。对于所有的试验,保持 40 l/min 的恒定空气流量。使用下式来计算灭火浓度,即扑灭火焰时灭火组合物的浓度:

$$灭火浓度 = [F_1/(F_1+F_2)] \times 100\ \%$$

其中 F_1 为以 l/min 表示的组合物流量,F_2 为以 l/min 表示的空气流量。上述的 NFPA 2001 标准在其表 A-3-4.2.1 中报道了许多已知的清洁灭火组合物的灭火数据,此数据(连同其它来源的同样组合物的数据)列于表 C 中作为比较例 A-D。

由于杯状燃烧器法需用大量的灭火组合物,已经开发了一种可代用的“微型杯状燃烧器”法,它所用组合物的量少得多,但仍能提供与杯状燃烧器法所获得的数据非常一致的灭火浓度数据。微型杯状燃烧器法使用与所有朝上的气流都垂直排列的一根石英同心管层状扩散火焰燃烧器(微型杯状燃烧器,它的设计与上述杯状燃烧器类似)。燃料,如丁烷,以 10.0 sccm(标准立方厘米/分钟)的流量流过位于 15 mm I.D.石英烟囱中心的 5 mm I.D.内石英管。烟囱高出内管 4.5 cm。空气以 1000 sccm 的流量流过位于内管和烟囱之间的环状区域。在加入灭火组合物前,在内管的顶部保持着可见的稳定火焰,所得的燃烧产物则通过烟囱流出。将待评价的灭火组合物加入到燃烧器上游的空气流中。液体组合物是用注射泵(校准到 1 %)加入的,并在热阱中挥发之。所有的气流都用校准到 2 % 的电子质量流控制器保持稳定。点燃燃料产生火焰,使之燃烧 1 分钟。1 分钟后,加入一定流速的组合物,记录下火焰扑灭所需的时间。

使用上述微型杯状燃烧器装置和方法,测定了用于本发明方法和组合物的一系列烷氧基取代的全氟化合物的灭火浓度。还收集了一些已知灭火组合物的比较数据,结果列于表 C。表 C 所列的灭火浓度是在平均为 30 秒或更短的时间内扑灭火焰所记录的灭火组合物在空气中的体积%。

表 C

实施例	组合物	微型杯状燃烧器灭火浓度(组合物在空气中的体积%)	杯状燃烧器灭火浓度(组合物在空气中的体积%)
1	$C_4F_9OCH_3$	6.1	
2	$C_4F_9OC_2H_5$	6.5	
3	c-$C_6F_{11}OCH_3$	5.8	
4	$C_3F_7OCH_3$	7.5	
比较例 A	CF_3H	11.9	12[a]-17[a]
比较例 B	CF_3Br	3.0	2.9[a]-3.5[a]
比较例 C	C_4F_{10}	5.3	5.0[a]-5.9[a]
比较例 D	C_6F_{14}	4.2	4.0[b]-4.4[c]

a.报道在上述 NFPA 2001 标准中。

b.专利申请人使用上述 NFPA 2001 标准杯状燃烧器法进行的测定。

c.Tapscott等， Halon Options Technical Working Conference Proceedings(1994)的报道。

表 C 的数据表明，微型杯状燃烧器法提供的灭火浓度数据与使用杯状燃烧器法获得的数据能良好地符合。数据还表明，用于本发明方法和组合物中的烷氧基取代的全氟化合物在与比较例化合物的浓度相当的浓度下是有效的灭火剂。因此，全氟化合物具有良好的灭火性能，并且是环境上可接受的。

在不偏离本发明的范围和精神的情况下，本领域中的熟练技术人员不难对本发明进行各种变化和改进。