

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A62D 1/00

C07C 41/01

C07C 43/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01819056.1

[43] 公开日 2005 年 5 月 4 日

[11] 公开号 CN 1612765A

[22] 申请日 2001.11.14 [21] 申请号 01819056.1

[30] 优先权

[32] 2000.11.17 [33] US [31] 60/249,684

[86] 国际申请 PCT/US2001/044256 2001.11.14

[87] 国际公布 WO2002/040102 英 2002.5.23

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.16

[71] 申请人 PCBU 服务公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 M·L·罗宾 T·F·罗兰德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 使用氟代醚灭火的方法

[57] 摘要

高度氟化的饱和与不饱和氟代醚是有效、经济、不损耗臭氧的灭火剂，在泛淹和便携式系统中可单独或与其它灭火剂的共混物一起使用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种灭火方法，包括下述步骤：将灭火浓度的组合物引入到火焰上，所述组合物包括选自饱和的氟化 C₄ 氟代醚、饱和的氟化 C₅ 氟代醚、不饱和的氟化 C₄ 氟代醚和不饱和的氟化 C₅ 氟代醚中的化合物，和维持所述化合物的浓度直到将火焰扑灭。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述化合物选自 CF₃CHF₂CF₂OCH₃、CF₃CHF₂CF₂OCH₂F、CF₃CHF₂CF₂OCF₂H、CF₃CHF₂CF₂OCF₃、(CF₃)₂CHCF₂OCH₃、(CF₃)₂CHCF₂OCH₂F、(CF₃)₂CHCF₂OCHF₂、(CF₃)₂CHCF₂OCF₃、CF₃CF=CFOCH₃、CF₃CF=CFOCH₂F、CF₃CF=CFOCHF₂、CF₃CF=CFOCF₃、CF₂=CF₂CF₂OCH₃、CF₂=CF₂CF₂OCH₂F、CF₂=CF₂CF₂OCF₂H、CF₂=CF₂CF₂OCF₃、(CF₃)₂C=CFOCH₃、(CF₃)₂C=CFOCH₂F、(CF₃)₂C=CFOCF₂H、(CF₃)₂C=CFOCH₃、CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₃、CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₂F、CF₂=C(CF₃)CF₂OCF₂H 和 CF₂=C(CF₃)CF₂OCF₃。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述化合物选自 CF₃CHF₂CF₂OCH₃、CF₃CHF₂CF₂OCH₂F、CF₃CHF₂CF₂OCF₂H、CF₃CHF₂CF₂OCF₃、(CF₃)₂CHCF₂OCH₃、(CF₃)₂CHCF₂OCH₂F、(CF₃)₂CHCF₂OCHF₂、(CF₃)₂CHCF₂OCF₃。

4. 权利要求 1 的方法，其中以至少约 3% (v/v) 的含量使用所述化合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中在泛淹体系中使用所述化合物。

6. 权利要求 1 的方法，其中在便携式灭火系统中使用所述化合物。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述组合物包括与其它灭火剂的共混物。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述其它灭火剂选自 CF₃CHF₂CF₃、CF₃CF₂CF₂H、CF₃CH₂CF₃、CF₃CF₂H 和 CF₃H。

9. 一种灭火剂，包括选自 CF₃CHF₂CF₂OCH₃、CF₃CHF₂CF₂OCH₂F、CF₃CHF₂CF₂OCF₂H、CF₃CHF₂CF₂OCF₃、(CF₃)₂CHCF₂OCH₃、

$(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCHF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_2\text{F}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{H}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$ 、
 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 和 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 的化合物。

10. 一种制备 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 的方法，包括下述步骤：

- (i) 在碱存在下，使甲醇与六氟丙烯反应，生产 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$ ；
- (ii) 用氯气氯化 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$ ，生产 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$ ；和
- (iii) 用 HF 氟化 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$ ，生产 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 。

11. 一种制备饱和的氟化 C_4 或 C_5 氟代醚的方法，包括下述步骤：

- (i) 在碱存在下，使 C_1 醇与氟化 C_3 或 C_4 链烯烃反应，形成第一反应产物；
- (ii) 用氯气氯化第一反应产物，形成第二反应产物；和
- (iii) 用 HF 氟化第二反应产物，形成饱和的氟化 C_4 或 C_5 氟代醚。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述碱选自氢氧化钠和氢氧化钾。

使用氟代醚灭火的方法

发明领域

本发明针对氟代醚灭火剂和使用氟代醚灭火的方法。更具体地，本发明针对灭火剂和使用饱和或不饱和的氟化 C₄ 和/或 C₅ 氟代醚的方法，和一种或多种氟代醚与一种或多种其它灭火剂的共混物。

发明背景与现有技术

使用某些含溴、氯和碘的卤化化学试剂灭火是常见的。通常认为这些试剂是有效的，因为它们干扰导致火焰蔓延的正常链反应。关于火焰抑制的最广泛接受的机理是 Fryburg 在 *Review of Literature Pertinent to Fire Extinguishing Agents and to Basic Mechanisms Involved in Their Action*, NACA-TN 2102(1950)中提出的自由基俘获机理。卤素的有效性以摩尔为基础的排序是 Cl<Br<I，这一发现支持了自由基俘获机理，Malcom 在 *Vaporizing Fire Extinguishing Agents*, Report 117, Dept. of Army Engineering Research and Development Laboratories, Fort Bevoir, VA, 1950(Project-8-76-04-003)中对此报道过。因此人们通常接受了含卤素 Cl、Br 和 I 的化合物通过干扰火焰中的自由基或离子物质而起作用，和这些卤素的有效性排序为 I>Br>Cl。另外，通常认为为了有效地用作灭火剂，化合物必须含有 Cl、Br 或 I。

由于其制造成本或由于毒性考虑导致主要避免使用含碘的化合物作为灭火剂。直到最近，目前常用的三种灭火剂全部是含溴的化合物，Halon 1301(CF₃Br)、Halon 1211(CF₂BrCl) 和 Halon 2402(BrCF₂CF₂Br)。在授予 Owens 的美国专利 No.4014799 中已公开了这三种挥发性含溴化合物在灭火时的有效性。尽管商业上没有使用，但也已知某些含氯化合物是有效的灭火剂，例如 Halon 251(CF₃CF₂Cl)，正如在 Larsen 的美国专利 No.3844354 中公开的。

尽管上述含溴或氯的 Halons 是有效的灭火剂，但有人认为含溴或氯的那些试剂能破坏地球的保护臭氧层。此外，因为该试剂中不含有允许其在对流层中的破坏的氢原子，因此该试剂也可能对温室效应有影响。

最近，例如在美国专利 No.5124053 中已提出了氟代烃用作火焰抑制。然而，这些化合物的缺点是其相对高的地球升温可能。

因此，本发明的目的是提供灭火的方法，该方法与使用 Halon 试剂的技术一样地快速和有效灭火，同时避免了上述缺点。

本发明的进一步目的是提供一种在所述的特征方法中使用的试剂，该试剂可有效、经济地制造，且在臭氧的损耗和温室效应方面是环境安全的。

本发明的再一目的是提供所述新型试剂与其它灭火剂的混合物，该混合物有效且环境安全。

发明概述

通过在灭火方法和装置内使用饱和或不饱和的较高氟化的氟代醚和它与其它试剂的混合物作为灭火剂，可实现本发明的前述和其它目的、优点和特征。更具体地，本发明的方法包括向火焰中引入灭火浓度的饱和或不饱和的氟化 C₄ 或 C₅ 氟代醚，和维持这一浓度直到火焰熄灭。本发明具体的饱和氟化 C₄ 或 C₅ 氟代醚包括：

CF₃CHF₂CF₂OCH₃、CF₃CHF₂CF₂OCH₂F、CF₃CHF₂CF₂OCF₂H、CF₃CHF₂CF₂OCF₃、(CF₃)₂CHCF₂OCH₃、(CF₃)₂CHCF₂OCH₂F、(CF₃)₂CHCF₂OCF₂H 和 (CF₃)₂CHCF₂OCF₃。

本发明具体的不饱和氟化 C₄ 或 C₅ 氟代醚包括：

CF₃CF=CFOCH₃、CF₃CF=CFOCH₂F、CF₃CF=CFOCHF₂、CF₃CF=CFOCF₃、CF₂=CF₂CF₂OCH₃、CF₂=CF₂CF₂OCH₂F、CF₂=CF₂CF₂OCF₂H、CF₂=CF₂CF₂OCF₃、(CF₃)₂C=CFOCH₃、(CF₃)₂C=CFOCH₂F、(CF₃)₂C=CFOCF₂H、(CF₃)₂C=CFOCF₃、CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₃、CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₂F、CF₂=C(CF₃)CF₂OCF₂H 和 CF₂=C(CF₃)CF₂OCF₃。

可单独地或与彼此混合的形式或作为与其它灭火剂的混合物形式使用这些氟代醚。一般地，以在空气中落在约 3-15%，优选 5-10% 范围内的浓度(v/v)使用本发明的试剂。本发明的试剂既适用于泛淹(total flooding)也适用于便携式火焰抑制领域。与氟代醚混合的合适灭火剂(混合物)包括 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 和 CF_3H 。

可通过许多线路生产本发明的氟代醚。例如，可通过三步法制备 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ ，该方法包括：

(i)在碱存在下，使甲醇与商购的六氟丙烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$)反应，生产 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_3$ ；

(ii)用氯气氯化 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_3$ ，生产 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCHCl}_2$ ；和

(iii)用 HF 氟化 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCHCl}_2$ ，生产最终产品 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 。

通过与强碱如氢氧化钠或氢氧化钾进一步反应，可制备相应的不饱和 C_4 或 C_5 氟代醚。

优选实施方案的描述

根据本发明，已发现在安全使用的浓度下，饱和与不饱和的 C_4 和 C_5 氟代醚是有效的灭火剂。然而，因为这种氟代醚不含溴或氯，所以它们的臭氧损耗可能性为 0。此外，由于该化合物的特征在于短的大气寿命，所以它们容易在较低的大气中分解并因此不引起作为温室气体的威胁。

本发明有用的具体氟代醚是：

$\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 、
 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCHF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCF}_3$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)\text{C}=\text{CFOCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_2\text{F}$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{H}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、

$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 和 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

可单独地或与彼此混合的形式或作为与其它灭火剂的混合物形式使用这些氟代醚。一般地，当使用单一的本发明的氟代醚时，使用在空气中落在约 3-15%，优选 5-10% 范围内的浓度(v/v)。当以混合物形式使用时，使用在空气中落在约 3-15%，优选 5-10% 范围内的浓度(v/v)。在本发明的氟代醚与其它灭火剂(混合物)混合使用的情况下，氟代醚理想地占共混物的约至少 10wt%，和共混物在空气中的总浓度落在约 3-15%，优选 5-10% 范围内，以 v/v 为基础。本发明的试剂既适用于泛淹也适用于便携式火焰抑制领域。与氟代醚混合的合适灭火剂包括 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 和 CF_3H 。

可以基本上任何最小的火焰可被扑灭的浓度有效地使用本发明的 C_4 或 C_5 氟代醚，恰当的最低含量取决于具体的可燃材料、具体的氟代醚和燃烧条件。然而，一般地，以至少约 3% (v/v) 的含量使用氟代醚或其混合物和共混物的情况下，可实现最佳结果。如果单独使用氟代醚，在至少约 5% (v/v) 的试剂含量下可实现最佳结果。同样，根据经济原则和对生命体的潜在毒性决定所使用的最大量。在占据的区域内，对于使用氟代醚和其混合物与共混物来说，约 15% (v/v) 提供方便的最大浓度。在未占据的区域可使用高于 15% (v/v) 的浓度，其中通过具体的可燃材料、所选择的氟代醚(或其混合物或共混物)和燃烧条件确定恰当的含量。本发明的氟代醚试剂、混合物与共混物的优选浓度落在约 5-10% (v/v) 范围内。

可使用用于 Halon 如 Halon 1301 和 Halon 1211 的常规施用技术和方法施用氟代醚。因此，可在泛淹的扑灭体系中以足以使火焰扑灭的浓度使用这些试剂，其中将该试剂引入到环绕火焰的密闭区域(例如房间或其它围绕物)中。万一火焰爆发，根据泛淹系统，可对装置、设备或甚至房间或围绕物提供试剂原料和适当的管线、阀门和控制器，以便自动和/或手动地引入适当浓度。因此，正如本领域的技术人员所公知，可在环境条件下，在最多约 600psig 下，用氮气或其它惰性气

体使灭火剂加压。

或者可通过使用常规的便携式灭火设备，将氟代醚试剂施用到火焰上。为了确保试剂完全从灭火器中喷出，通常用氮气或其它惰性气体增加便携式灭火器内的压力。在环境条件下，在任何所需的压力下，可将本发明含有氟代醚的体系加压到最多 600psig。

本发明的化合物是非破坏性试剂，和在消除其它介质引起的问题时是特别有用的。本发明的氟代醚的一些应用是使以液体和气体为燃料的火焰扑灭、保护电子设备、普通的可燃物如木材、纸张和织物、危险固体和保护计算机设备、数据加工设备和控制室。

参考下述具体的实施例进一步描述本发明。然而，应当理解，这些实施例本质上是例举性的而不是限制性的。

实施例 1

该实施例表明采用在便携式(“喷流(streaming)”)应用中使用的本发明火焰抑制剂可获得理想“射程”。射程是试剂流可流出的距离；射程越长越好，因为这使得在没有非常近距离地靠近火焰的情况下可能灭火，而非非常近的距离可导致操作者暴露于火焰和来自燃烧过程的有毒浓烟中。

将 150ml SS 钢瓶装配入口管和通过开/关阀连接到输出喷嘴上的封液管。在钢瓶中引入 50gCF₃CHF₂OCF₂H，然后用氮气加压到所需压力。完全释放出钢瓶中的内容物和记录射程(表 1)。

表 1

CF₃CHF₂OCF₂H 体系的射程-压力

压力,psig	射程,英尺
25	10
80	15
120	17
150	18

实施例 2

该实施例表明使用本发明试剂扑灭 B 类火灾。将 150ml SS 钢瓶装配入口管和通过开/关闭连接到输出喷嘴上的封液管。在钢瓶中引入 30g $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ ，然后用氮气加压到 120psig。用 20ml 甲醇填满 2 英寸 ×4 英寸 ×0.5 英寸的 SS 盘。点燃甲醇和并使之燃烧 30 秒；然后从 4 英尺外的距离向火焰上释放所述试剂。甲醇火焰在 1.5 秒内扑灭；总计释放出 16g 试剂。

实施例 3

采用丙酮、异丙醇和庚烷燃料进行实施例 2 的方法。所有火焰被快速扑灭(见表 2)。

表 2

用 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 灭火

燃料	扑灭时间,秒	释放出的试剂, 克
丙酮	2.0	25
异丙醇	1.5	21
庚烷	1.8	11

实施例 4

该实施例表明使用本发明试剂扑灭深成的 A 类火灾。将 150ml SS 钢瓶装配入口管和通过开/关闭连接到输出喷嘴上的封液管。在钢瓶中引入 30g $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ ，然后用氮气加压到 120psig。叠木框由六层 6 英寸 ×2 英寸 ×0.125 英寸的窑中烘干的冷杉条构成，每层由 4 片组成。用庚烷浸渍叠木框、点燃并使之燃烧 5 分钟。然后将试剂释放到火焰上，导致快速(<2 秒)扑灭；总计释放出 25g 试剂。在扑灭之后，立即将叠木冷却到可触摸的程度，这证明该试剂所提供的有效抑制作用。