



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300048 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200680040667. 8

(56) 对比文件

(22) 申请日 2006. 11. 01

JP 特开平 5-179043 A, 1993. 07. 20,

(30) 优先权数据

审查员 陈胜尧

60/732, 396 2005. 11. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/042772 2006. 11. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02007/053737 EN 2007. 05. 10

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·J·纳帕 E·N·斯维林根

A·C·西弗特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 范赤

(51) Int. Cl.

A62D 1/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

包含不饱和碳氟化合物的灭火和抑火组合物

(57) 摘要

本文公开了火焰抑制化合物及其使用方法。
所述化合物包括适用于防火应用的不饱和氟碳化合物。

1. 火焰抑制组合物,其包含至少一种选自 $E-CF_3CH=CHCF_3$, $Z-CF_3CH=CHCF_3$, $E-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 或 $Z-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 的氢氟化碳,其中所述组合物用于固定或手提灭火装置。

2. 降低流体可燃性的方法,其包括将权利要求 1 的火焰抑制组合物加入所述流体中,其中所述氢氟化碳的全球变暖潜力小于 50,所述火焰抑制组合物的臭氧耗竭潜力不大于 0.05。

3. 抑制火焰的方法,其包括用包含权利要求 1 的火焰抑制组合物的流体接触火焰,其中所述氢氟化碳的全球变暖潜力小于 50,所述火焰抑制组合物的臭氧耗竭潜力不大于 0.05。

4. 在完全溢流应用中熄灭或抑制火灾的方法,其包括:

- (a) 提供包含火焰抑制组合物的试剂;
- (b) 将该试剂置于加压排放系统中;和
- (c) 将该试剂排放至区域以熄灭或抑制该区域的火灾,

其中所述火焰抑制组合物包含至少一种选自 $E-CF_3CH=CHCF_3$, $Z-CF_3CH=CHCF_3$, $E-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 或 $Z-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 的氢氟化碳,其中所述氢氟化碳的全球变暖潜力小于 50,所述火焰抑制组合物的臭氧耗竭潜力不大于 0.05。

5. 在流动应用中熄灭或抑制火灾的方法,其包括:

- (a) 提供包含火焰抑制组合物的试剂;
- (b) 将该试剂置于加压排放系统中;和
- (c) 将该试剂朝着火灾位置排放以熄灭或抑制火灾,

其中所述火焰抑制组合物包含至少一种选自 $E-CF_3CH=CHCF_3$, $Z-CF_3CH=CHCF_3$, $E-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 或 $Z-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 的氢氟化碳,其中所述氢氟化碳的全球变暖潜力小于 50,所述火焰抑制组合物的臭氧耗竭潜力不大于 0.05。

6. 使区域惰化以防止火灾或爆炸的方法,其包括:

- (a) 提供包含火焰抑制组合物的试剂;
- (b) 将该试剂置于加压排放系统中;和
- (c) 将所述试剂排放至所述区域以防止火灾或爆炸出现,

其中所述试剂包含至少一种选自式 $E-CF_3CH=CHCF_3$, $Z-CF_3CH=CHCF_3$, $E-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 或 $Z-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 的氢氟化碳,其中所述氢氟化碳的全球变暖潜力小于 50,所述火焰抑制组合物的臭氧耗竭潜力不大于 0.05。

7. 防止包围区域中火灾的方法,其包括:

- (a) 探测可能的火源或点火源,
- (b) 将包含火焰抑制组合物的试剂排放至所述包围区域中,从而防止火灾,其中在所述包围区域内产生的气氛不会支持或引发燃烧,但仍然适于居住,其中所述火焰抑制组合物包含至少一种选自 $E-CF_3CH=CHCF_3$, $Z-CF_3CH=CHCF_3$, $E-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 或 $Z-CF_3CH=CHCF_2CF_3$ 的氢氟化碳,其中所述氢氟化碳的全球变暖潜力小于 50,所述火焰抑制组合物的臭氧耗竭潜力不大于 0.05。

8. 降低用于防止、熄灭或抑制火灾的利用了高 GWP 抑火试剂的防火系统中的 GWP 的方法,包括:

- (a) 提供包含火焰抑制组合物的试剂;和

(b) 用所述火焰抑制组合物代替所述高 GWP 试剂,其中所述火焰抑制组合物包含至少一种选自 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 的氢氟化碳,其中所述氢氟化碳的全球变暖潜力小于 50,所述火焰抑制组合物的臭氧耗竭潜力不大于 0.05。

9. 权利要求 3 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 5.6 体积%。

10. 权利要求 3 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 6.0 体积%。

11. 权利要求 4 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 5.6 体积%。

12. 权利要求 4 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 6.0 体积%。

13. 权利要求 5 的火焰抑制组合物方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 5.6 体积%。

14. 权利要求 5 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 6.0 体积%。

15. 权利要求 6 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 5.6 体积%。

16. 权利要求 6 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 6.0 体积%。

17. 权利要求 7 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 5.6 体积%。

18. 权利要求 7 的方法,其中所述氢氟化碳是 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 或其混合物,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 6.0 体积%。

19. 用于手提灭火装置或固定灭火 / 火焰抑制体系的灭火剂,其包含至少一种选自 $\text{E-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 或其混合物的氢氟化碳,其中在空气中所述氢氟化碳的灭火浓度为 5.6 体积%。

包含不饱和碳氟化合物的灭火和抑火组合物

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请要求美国申请 No. 60/732, 396 的优先权, 将其引入本文作为参考。

[0003] 发明领域

[0004] 本发明涉及包含碳氟化合物或氢氟碳化合物的抑火组合物 (firesuppression composition)。本发明进一步涉及所述抑火组合物用于火焰抑制、减少、熄灭或惰化 (inertion) 的用途。

背景技术

[0005] 已知许多消防试剂和方法, 可根据多种因素比如火灾规模、地点和涉及的易燃物的类型选择其用于特定的火灾。在消防工业中, 在包括防火应用、完全溢流应用 (total flooding application) 或流动应用 (streaming application) 的应用中, 通常使用卤代烃灭火剂, 其中所述防火应用在包围区域内留下可吸入的大气, 在所述溢流应用中包围区域 (enclosure) 被有效量的试剂完全充满 (“溢流状”) (例如计算机机房、储存库、远程通信交换控制室、图书馆、文献档案馆、石油管道泵站等), 在所述流动应用中所述对着火灾地点 (例如, 市售手提式灭火器)。这些灭火剂不仅仅有效, 而且与水不同, 还起“清洁灭火剂”的作用, 对所述包围区域或其内含物几乎无破坏, 若有的话。

[0006] 最常使用的卤代烃灭火剂为含溴化合物溴三氟甲烷 (CF_3Br , Halon1301) 和溴氯二氟甲烷 (CF_2ClBr , Halon1211)。这些含溴卤代烃在灭火中非常有效, 并且可从手提式流动装置或从人工或某些火灾探测方法启动的自动完全溢流系统分配。然而, 由于在它们的分子结构内存在 Br 和 Cl 原子, 这些化合物与同温层臭氧的破坏 (“臭氧耗竭 (ozonedepletion)”) 有关。Montreal Protocol 及其附属修正案要求停止 Halon1211 和 1301 生产。

[0007] 因此, 本领域需要常用的含溴灭火剂的取代物或替代物。这样的取代物应当具有低臭氧耗竭潜能 (ODP); 应当具有有效地熄灭、控制和防止火灾的能力, 例如 A 类 (废物、木材或纸)、B 类 (易燃液体或油脂) 和 / 或 C 类 (供电设备) 火灾; 并应当是“清洁的灭火剂”, 即应当是电学上不导电的、挥发性的或气态的, 并且在其使用后不留残余物。优选地, 取代物还是低毒性的、在空气中不会形成可燃混合物, 且用于灭火应用中时具有可接受的热稳定性和化学稳定性。而且, 适当的 Halon 替代物应当显示出对气候变化最小的影响, 即, 它们不应当显著地有助于全球变热, 特征在于具有低的全球变暖潜力 (GWP)。

[0008] 已提出多种不同的氟代烃用作灭火剂, 如由 M. L. Robin 在 HalonReplacements: Technology and Science 中的 “Halogenated Fire Suppression Agents” 中, A. W. Miziolek 和 W. Tsang 编辑, ACS Symposium Series 611, American Chemical Society, Washington, DC, 1994 年 8 月, 第 9 章中描述的。例如, 已提议将氢溴氟碳 (HBFC) 和氢氯氟碳 (HCFC) 作为 Halon 试剂的替代物。尽管作为灭火剂有效, 并且与 Halon 相比具有较低 ODP 的特征, HBFC 和 HCFC 仍有助于同温层臭氧的破坏, 因此, 已经准备要逐渐停止它们的使用和生产。

[0009] 在美国专利 5,117,917 中,公开了全氟化碳(PFC),例如全氟正丁烷作为灭火剂的应用。PFC 为有效的灭火剂,不会有助于同温层臭氧的破坏(即,它们的 ODP 等于零)。然而,PFC 的非常高的化学和热稳定性导致它们具有非常长的大气寿命的特征。由于它们的长期大气寿命和它们吸收红外(IR)射线的的能力,PFC 极大地有助于全球变热,并具有非常高的 GWP 的特征。

[0010] 在美国专利 5,759,430 中,公开了含溴烯烃作为灭火剂的应用。虽然已经公开了某些含溴烯烃,例如 2-溴-3,3,3-三氟丙烯($\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$)显示出灭火特征,但是已经报道了其它的含溴烯烃,例如溴代三氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CFBr}$)是易燃的(Bromotrifluoroethylene MSDS, Air Liquide)。含溴烯烃具有大气寿命短和 GWP 低的特征,但是也具有小的而非零 ODP 的特征。而且,溴烯烃比较高的毒性严重地限制它们的应用。

[0011] 在美国专利 5,124,053 中,公开了氢氟化碳(HFC)作为灭火剂的应用。HFC 具有特征:有效地抑火、零 ODP、低毒的,而且是“清洁的”试剂,在使用后不留残余物。然而,HFC 具有 GWP 中等的特征,因此对全球变热稍有作用。

[0012] 在美国专利 6,478,979 中,公开了全氟化酮作为灭火剂的应用。这些化合物具有有效抑火、零 ODP 和低 GWP 的特征。然而,全氟化酮也具有高化学反应性的特征(参见 N. P. Gambarayan, 等人, Angew. Chemie Intern. Ed., 5(11), 947(1966); A. M. Lovelace 等人, Aliphatic Fluorine Compounds, ACS Monograph Series, 1958, 第 180 页)。例如,酮 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 与水反应形成强酸性、高毒性和腐蚀性全氟酸全氟丙酸 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH}$, 当所述化合物吸收通过肺/空气接触面也发生该水解反应。

[0013] 发明概述

[0014] 一个方面提供一种火焰抑制组合物,其包含至少一种选自下述的碳氟化合物或氢氟化碳:

[0015] (i) 具有式 E- 或 Z- $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2$ 的氢氟化碳,其中 R^1 和 R^2 独立地为 C_1 至 C_6 全氟烷基;和

[0016] (ii) 选自下述的碳氟化合物或氢氟化碳:

[0017] $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$,

[0018] $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$,

[0019] $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CF}_2$,

[0020] $\text{CH}_2\text{FCHCF}_2$, $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$,

[0021] $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$,

[0022] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,

[0023] $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCHF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$,

[0024] $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$,

[0025] $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{GFCF}_2\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$,

[0026] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$,

[0027] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$,

[0028] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFCHFCHF}_2$,

[0029] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$,

[0030] $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$,

- [0031] $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$, $\text{CHF} = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$,
- [0032] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CF} = \text{CHCF}_3$,
- [0033] $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
- [0034] $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$,
- [0035] $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$,
- [0036] $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCHF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF} = \text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2 = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$,
- [0037] $\text{CF}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
- [0038] $\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$,
- [0039] $\text{CF}_2 = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CHF} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$,
- [0040] $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$,
- [0041] $\text{CF}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2 = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CHF} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$,
- [0042] $\text{CH}_2\text{FCH} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$,
- [0043] $\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHC}_2\text{F}_5$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CHCF}_3$,
- [0044] $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CF}_3)_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$,
- [0045] $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$,
- [0046] $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$,
- [0047] $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCF}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
- [0048] $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
- [0049] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$,
- [0050] $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$, $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CFC}_2\text{H}_5$, 环 -
- [0051] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}-$, 环 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}-$,
- [0052] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$, 环 -
- [0053] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}-$, 环 $-\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2-$, 环 -
- [0054] $\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$,
- [0055] $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$,
- [0056] $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFC}_2\text{F}_5$,
- [0057] $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
- [0058] $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
- [0059] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
- [0060] $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CF} = \text{CHCH}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF} = \text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_3$,
- [0061] $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCF}_3$, $\text{CHF} = \text{CFC}_2\text{F}_5$, $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_3$,
- [0062] $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHF}$, $\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CFCF}_3$, $\text{CHF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$,
- [0063] $\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CFCF}_3$, $\text{CHF} = \text{CFCHF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCHF}_2$,
- [0064] $\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCHF}_2$, $\text{CH}_2\text{CF} = \text{CFCF}_3$,
- [0065] $\text{CH}_2\text{FCH} = \text{CFCF}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CFCHF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$,
- [0066] $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCH}_2\text{F}$, $\text{CHF} = \text{CFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF} = \text{CHCHF}_2\text{CF}_3$,
- [0067] $\text{CHF} = \text{CHCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CHCHF}_2$, $\text{CHF} = \text{CFCHF}_2\text{CHF}_2$,
- [0068] $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCH}_3$, $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{Br}$, $\text{CHF} = \text{CBrCHF}_2$,
- [0069] $\text{CHBr} = \text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CBr} = \text{CFCF}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CBrCF}_2\text{CF}_3$,

- [0070] $\text{CHBr} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2 = \text{CHCBrFCF}_3$,
- [0071] $\text{CH}_3\text{CBr} = \text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CBr} = \text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHBr}$,
- [0072] $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CBrCF}_2\text{CF}_3$, $\text{E}-\text{CHF}_2\text{CBr} = \text{CFC}_2\text{F}_5$, $\text{Z}-$
- [0073] $\text{CHF}_2\text{CBr} = \text{CFC}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_2 = \text{CBrCHFC}_2\text{F}_5$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCBr} = \text{CH}_2$,
- [0074] $\text{CHBr} = \text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{CHF}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CBrCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{Br})\text{CF}_3$,
- [0075] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CBrF}_2)\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCH} = \text{CHBr}$, $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{Br}$,
- [0076] $\text{CH}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CBrF}_2$, $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CBrF}_2$,
- [0077] $\text{CFBr} = \text{CHCF}_3$, $\text{CFBr} = \text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CBr} = \text{CH}_2$, 和
- [0078] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CBr} = \text{CH}_2$ 。
- [0079] 进一步的方面提供降低流体可燃性的方法,其包括将如上所述的火焰抑制组合物加入所述流体。
- [0080] 另一方面是抑制火焰的方法,其包括用包含如上所述的火焰抑制组合物的流体接触火焰。
- [0081] 一个方面是在完全溢流 (total-flood) 应用中熄灭或抑制火的方法,其包括:
- [0082] (a) 提供包含如上所述的火焰抑制组合物的试剂;
- [0083] (b) 将该试剂置于加压排放系统中;和
- [0084] (c) 将该试剂排放至区域中以熄灭或抑制该区域的火灾。
- [0085] 进一步的方面为使区域惰化 (inerting) 以防止火灾或爆炸,其包括:
- [0086] (a) 提供包含如上所述的火焰抑制组合物的试剂;
- [0087] (b) 将该试剂置于加压排放系统中;和
- [0088] (c) 将所述试剂排放至所述区域以防止出现火灾或爆炸。
- [0089] 当参照下文的详细说明时,其它的目的和优点将对本领域技术人员是显而易见的。

[0090] 发明详述

[0091] 申请人特别地引入在本文中的所有引用参考的全部内容。申请人也引入其共有的、同时申请的名称为 " Solvent Compositions Comprising Unsaturated Fluorinated Hydrocarbons " (Attorney Docket # FL 1181 USPRV)、 " Blowing Agents for Forming Foam Comprising Unsaturated Fluorocarbons " (Attorney Docket # FL 1184 US PRV)、 " Aerosol Propellants Comprising Unsaturated Fluorocarbons " (Attorney Docket # FL 1185 USPRV) 和 " Compositions Comprising Fluoroolefins and Uses Thereof (Attorney docket # FL 1159) 的申请作为参考。

[0092] 进一步,当将数量、浓度或其它值或参数以范围、优选的范围、一系列优选的上限值和优选下限值的形式给出时,这应当理解为特别地公开了由任何成对上限或优选值和任何下限或优选值形成的所有范围,而不考虑是否单独公开了范围。当本文列举了数值范围时,除非另有说明,该范围意味着包括其端点,和该范围内所有的整数和分数。当定义范围时,其不意味着本发明的范围限于所述的特定值。

[0093] 一个方面提供了具有式 $\text{E}-$ 或 $\text{Z}-\text{R}^1\text{CH} = \text{CHR}^2$ (式 I) 的化合物,其中 R^1 和 R^2 独立地为 C_1 至 C_6 全氟烷基。 R^1 和 R^2 基团的实例包括,但不限于 CF_3 、 C_2F_5 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$,

$C(CF_3)_2C_2F_5$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)CF_2CF_2C_2F_5$ 和 $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ 。示例性的非限制性的式 I 化合物列在表 1 中。

[0094]

表 1

[0095]

编号	结构	化学名称
F11E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯
F12E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-八氟戊-2-烯
F13E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,6,6-十氟己-2-烯
F13iE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)戊-2-烯
F22E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6-十氟己-3-烯
F14E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十二氟庚-2-烯
F14iE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,5,6,6,6-九氟-5-(三氟甲基)己-2-烯
F14sE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,6-九氟-4-(三氟甲基)己-2-烯
F14tE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,5,5,5-六氟-4,4-二(三氟甲基)戊-2-烯
F23E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-十二氟庚-3-烯
F23iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,5,6,6,6-九氟-5-(三氟甲基)己-3-烯
F15E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十四氟辛-2-烯
F15iE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十一氟-6-(三氟甲基)庚-2-烯

F15tE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,5,5,6,6,6- 八氟 -4,4- 二 (三氟甲基) 己 -2- 烯
F24E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十四氟辛 -3- 烯
F24iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7- 十一氟 -6- (三氟甲基) 庚 -3- 烯
F24sE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,6,7,7,7- 十一氟 -5- (三氟甲基) 庚 -3- 烯
F24tE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,2,2,6,6,6- 八氟 -5,5- 二 (三氟甲基) 己 -3- 烯

[0096] 式 I 的化合物可以通过使式 R^1I 的全氟烷基碘化物与式 $\text{R}^2\text{CH} = \text{CH}_2$ 的全氟烷基三

氢烯烃形成式 $R^1CH_2CHIR^2$ 的三氢碘代全氟烷烃来制备。然后,可以将该三氢碘代全氟烷烃脱碘化氢形成 $R^1CH=CHR^2$ 。可选地,烯烃 $R^1CH=CHR^2$ 可以通过式 R^2I 的全氟烷基碘化物与式 $R^1CH=CH_2$ 的全氟烷基三氢烯烃反应形成的式 $R^1CHICH_2R^2$ 的三氢碘代全氟烷烃脱碘化氢制备。

[0097] 所述全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃的接触可通过在反应温度下,在适当的反应容器中混合反应物而以批量方式进行,所述反应容器能在反应物和产物的自生压力下操作。适当的反应容器包括由不锈钢,特别是奥氏体类型和熟知的高镍合金比如 **Monel®** 镍铜合金、**Hastelloy®** 镍基合金和 **Inconel®** 镍铬合金制造的那些。

[0098] 可选地,该反应可以以半批量方式进行,其中通过适当的加入装置比如泵将全氟烷基三氢烯烃反应物加入到全氟烷基碘化物反应物中。

[0099] 全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃的比例应当在约 1 : 1 至约 4 : 1 之间,优选在约 1.5 : 1 至约 2.5 : 1 之间。比例小于 1.5 : 1 易于形成大量 2 : 1 加成物,如 Jeanneaux 等在 *Journal of Fluorine Chemistry*, 第 4 卷,第 261-270 页 (1974) 中报道的。

[0100] 所述全氟烷基碘化物与所述全氟烷基三氢烯烃接触的优选的温度优选地在约 150°C 至 300°C 的范围内,优选从约 170°C 至约 250°C,最优选从约 180°C 至约 230°C。

[0101] 全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃反应的适当接触时间为从约 0.5 小时至 18 小时,优选从约 4 至约 12 小时。

[0102] 可以将通过全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃反应制备的三氢碘代全氟烷烃直接用于脱碘化氢步骤,或可优选地将其通过蒸馏回收和纯化,然后用于脱碘化氢步骤。

[0103] 所述脱碘化氢步骤为通过三氢碘代全氟烷烃与碱性物质接触进行。适当的碱性物质包括碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠或氢氧化钾)、碱金属氧化物(例如氧化钠)、碱土金属氢氧化物(例如氢氧化钙)、碱土金属氧化物(例如氧化钙)、碱金属醇化物(例如甲醇钠或乙醇钠)、氨水、氨基钠或碱性物质比如碱石灰的混合物。优选的碱性物质是氢氧化钠和氢氧化钾。

[0104] 所述三氢碘代全氟烷烃与碱性物质的接触可在液相中,优选在能溶解这两种反应物中至少一部分的溶剂存在下进行。适于脱碘化氢步骤的溶剂包括一种或多种极性有机溶剂,比如醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇)、腈(例如乙腈、丙腈、丁腈、苄腈或己二腈)、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或环丁砜。溶剂的选择可取决于产物的沸点和纯化期间从产品中分离痕量溶剂的难易性。典型地,乙醇或异丙醇为该反应的良好溶剂。

[0105] 典型地,所述脱碘化氢反应可以通过将反应物之一(碱性物质或三氢碘代全氟烷烃)加入到在适当的反应容器中的另一反应物中进行。所述反应容器可以由玻璃、陶瓷或金属制造,优选地用涡轮或搅拌装置搅拌。

[0106] 适于脱碘化氢反应的温度为从约 10°C 至约 100°C,优选地从约 20°C 至约 70°C。所述脱碘化氢反应可以在环境压力或低压或升高的压力下进行。值得注意的是其中式 I 的化合物在其形成时从反应容器中蒸馏出的脱碘化氢反应。

[0107] 可选地,所述脱碘化氢反应可以通过在相转移催化剂存在下,用三氢碘代全氟烷烃在一种或多种下述较低极性的有机溶剂中的溶液接触所述碱性物质的水溶液来进行,所述溶剂比如烷烃(例如己烷、庚烷或辛烷)、芳香烃(例如甲苯)、卤代烃(例如二氯甲烷、

二氯化乙烯、氯仿、四氯化碳或全氯乙烯)或醚(例如乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚)。适当的相转移催化剂包括季铵卤化物(例如溴化四丁铵、硫酸氢四丁铵、氯化三乙基苄铵、氯化十二烷基三甲铵和氯化三辛酰基甲基铵)、卤化季磷鎓(例如溴化三苯基甲基磷鎓和氯化四苯基磷鎓)和本领域已知的环醚化合物如冠醚(例如 18-冠-6 和 15-冠-5)。

[0108] 可选地,所述脱碘化氢反应可以在不存在溶剂下通过向固体或液体碱性物质中加入三氢碘代全氟烷烃来进行。

[0109] 用于脱碘化氢反应的合适反应时间为从约 15 分钟至约六小时或更长,取决于反应物的溶解性。典型地,所述脱碘化氢反应是快速的,完成需要约 30 分钟至约三小时。

[0110] 式 I 的化合物可以通过在加入水后的相分离、通过蒸馏或通过其组合从脱碘化氢反应混合物中回收。

[0111] 本发明的组合物可包括单一的式 I 的化合物,例如在表 1 中的化合物之一,或者可包括式 I 的化合物的组合。

[0112] 本发明的组合物可包括如在表 1 中列出的单一化合物,或者可包括来自表 1 的化合物的组合。另外,表 1 中的许多化合物可以不同的结构异构体或立体异构体存在。本发明意味着包括所有的单一结构异构体、单一立体异构体或其任意组合。例如,F11E($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$)是表示 E-异构体、Z-异构体或这两种异构体以任意比例的任何组合或混合物。另一个实例是 F24E($\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{n-C}_4\text{F}_9)$),其代表 E-异构体、Z-异构体或这两种异构体以任意比例的任何组合或混合物。

[0113] 本发明进一步涉及用具有较低 GWP 的组合物代替或替换 GWP 为约 150 或更高的灭火剂,或在防火系统中的高 GWP 试剂的方法。一种方法包括提供包含本发明的至少一种氟烯烃的组合物作为代替物。在本发明的另一个实施方案中,使用具有比要被代替或取代的组合物低的 GWP 的试剂来抑制、熄灭或防止火灾。

[0114] 全球变暖潜力(GWP)是估计与一千克二氧化碳排放之比,由于一千克特定温室气体的大气排放对相对全球变暖贡献的一个指数。GWP 可以针对不同时间分区进行计算,表明对给定气体而言大气寿命的影响。100 年时间分区的 GWP 通常为参考值。

[0115] 高 GWP 消防试剂(熄灭、抑制、惰化或防止)会是能起试剂作用,并且在 100 年的时间分区具有的 GWP 为约 1000 或更大,可选地为 500 或更大,150 或更大,100 或更大,或 50 或更大的任何化合物。需要替换的消防试剂,基于由 Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 公布的 GWP 计算值,包括但不限于 HFC-227ea。

[0116] 本发明将提供具有零或低臭氧耗竭潜力和低全球变暖潜力(GWP)的组合物。本发明的氟烯烃或本发明的氟烯烃与其它灭火组合物的混合物将具有比目前使用的许多氢氟化碳消防试剂小的全球变暖潜力。典型地,本发明的氟烯烃预期具有小于约 25 的 GWP。本发明的一个方面是提供具有全球变暖潜力小于 1000、小于 500、小于 150、小于 100 或小于 50 的试剂。本发明的另一个方面是通过向所述试剂加入氟烯烃减少消防试剂的净 GWP。

[0117] 本发明的组合物也优选地具有不大于 0.05,更优选不大于 0.02,并且甚至更优选约零的臭氧耗竭潜力(ODP)。如本文使用的“ODP”为如在“*The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project*”中定义的,将其引入本文作为参考。

[0118] 本发明的组合物可以通过任何常规方法来混合期望量的各个组分来制备。优选的方法是称重期望量的组分,并在适当的容器中混合所述组分。如果想要,可使用搅拌。

[0119] 在优选的实施方案中,本发明的化合物可以用于火焰抑制、减少、熄灭或惰化(共同作为火焰抑制组合物)。

[0120] 除了如上所述的本发明的化合物,在表 2 中列出的化合物可用于火焰抑制组合物中。

[0121]

表 2

[0122]

编号	结构	IUPAC 名称
FC-1318my	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,4-八氟丁-2-烯
FC-1318ey	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,3,4,4,4-八氟丁-1-烯
HFC-1327my	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,2,4,4,4-七氟丁-2-烯
HFC-1327cz	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,4-七氟丁-1-烯
HFC-1327ye	$\text{CHF} = \text{CFC}_2\text{F}_5$	1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯
HFC-1327py	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4-七氟-2-丁烯
HFC-1327eye	$\text{CF}_2 = \text{CFCHFCF}_3$	1,1,2,3,4,4,4-七氟丁-1-烯
HFC-1327cyc	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4-七氟丁-1-烯
HFC-1327ey	$\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,4-七氟丁-1-烯
HFC-1327ct	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)\text{CF}_3$	2-(二氟甲基)-1,1,3,3,3-五氟丙-1-烯
HFC-1327et	$\text{CHF} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)丙-1-烯
HFC-1336fy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CH}_2$	2,3,3,4,4,5,5,5-八氟戊-1-烯
HFC-1336qc	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,2,3,3,3,4-六氟丁-1-烯
HFC-1336qy	$\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4-六氟丁-2-烯

HFC-1336ze	$\text{CHF} = \text{CHF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,4-六氟丁-1-烯
HFC-1336pz	$\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4,4-六氟丁-2-烯
HFC-1336pe	$\text{CHF}_2\text{CHFCH} = \text{CF}_2$	1,1,2,3,4,4-六氟丁-1-烯
HFC-1336eye	$\text{CHF} = \text{CFCHFCH}_2\text{CF}_3$	1,2,3,4,4,4-六氟丁-1-烯
HFC-1336ze	$\text{CHF} = \text{CHFCH}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯
HFC-1336pyy	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-六氟-2-丁烯
HFC-1336mzy	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,4-六氟丁-2-烯
HFC-1336czc	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CF}_2$	1,1,3,3,4,4-六氟丁-1-烯

[0123]

HFC-1336eyc	$\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4-六氟丁-1-烯
HFC-1336cyf	$\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,1,2,4,4,4-六氟丁-1-烯
HFC-1336cze	$\text{CF}_2 = \text{CHCHF}_2$	1,1,3,4,4,4-六氟丁-1-烯
HFC-1336ft	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$	3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙-1-烯
HFC-1429mzt	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-六氟-2-(三氟甲基)丁-2-烯
HFC-1429eyy	$\text{CHF} = \text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,2,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)丁-1-烯
HFC-1429eyz	$\text{CF}_2 = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)丁-1-烯
HFC-1429czy	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)丁-1-烯
HFC-1429myz	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟戊-2-烯
HFC-1429mzy	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟戊-2-烯
HFC-1429eyc	$\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊-1-烯
HFC-1429czc	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊-1-烯
HFC-1429cycc	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5-九氟戊-1-烯

HFC-1429pyy	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCHF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5- 九氟戊 -2- 烯
HFC-1429myyc	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCHF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5- 九氟戊 -2- 烯
HFC-1429myye	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCHFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5- 九氟戊 -2- 烯
HFC-1438ezcc	$\text{CHF} = \text{CHCHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,5,5,5- 八氟戊 -1- 烯
HFC-1438etme	$\text{CHF} = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$	1,3,4,4,4- 五氟 -2-(三氟甲基) 丁 -1- 烯
HFC-1438ftmc	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,3,4,4,4- 五氟 -2-(三氟甲基) 丁 -1- 烯
HFC-1438czz	$\text{CF}_2 = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,4,4,4- 五氟 -4-(三氟甲基) 丁 -1- 烯
HFC-1438ezy	$\text{CHF} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,3,4,4,4- 五氟 -4-(三氟甲基) 丁 -1- 烯
HFC-1438ctmf	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,4- 五氟 -2-(三氟甲基) 丁 -1- 烯

[0124]

PFBE (HFC-1549fzcc)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己 -1- 烯
---------------------	---	------------------------------

HFC-1549czcf	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,5,5,6,6- 九氟己-1- 烯
HFC-1549myzf	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,5,5,6,6- 九氟己-2- 烯
HFC-1549fzt	$\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	4,4,4- 三氟-3,3- 二(三氟甲基) 丁-1- 烯
HFC-1549mmttm	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,4- 六氟-1-(三氟甲基) 丁-2- 烯
HFC-1549ctmfe	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$	1,1,4,5,5,5- 六氟-2-(三氟甲基) 丁-1- 烯
HFC-1549ctsc	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5- 九氟-2 甲基戊-1- 烯
HFC-1549etsf	$\text{CHF} = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,4,4,5,5,5- 六氟-2-(三氟甲基) 戊-1- 烯
HFC-1549fzym	$\text{CH}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,4,4,5,5,5- 六氟-3-(三氟甲基) 戊-1- 烯
HFC-1549fycz	$\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	2,3,3,5,5,5- 六氟-4-(三氟甲基) 戊-1- 烯
HFC-1549mytp	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5- 九氟-3- 甲基戊-2- 烯
HFC-1549mzzz	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,5,5,5- 六氟-4-(三氟甲基) 戊-2- 烯
FC-141-10myy	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFC}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5- 十氟-2- 戊烯
HFC-152-11mmyyz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,5,5,5- 八氟-4-(三氟甲基) 戊-2- 烯
HFC-152-11mtz	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟-2-(三氟甲基)-2- 戊烯
HFC-151-12myyc	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6- 十二氟己-2- 烯
HFC-151-12ctmc	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5- 九氟-2-(三氟甲基) 戊-1- 烯
HFC-151-12cycym	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,3,3,4,5,5,5- 九氟-4-(三氟甲基) 戊-1- 烯

[0125]

HFC-151-12cyyym	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,3,4,5,5,5- 九氟 -4-(三氟甲基) 戊 -2- 烯
HFC-151-12mytm	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5- 九氟 -3-(三氟甲基) 戊 -2- 烯
HFC-151-12mmtym	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5- 九氟 -1-(三氟甲基) 戊 -1- 烯
HFC-151-12cytmm	$\text{CF}_2 = \text{CFC}(\text{CF}_3)_3$	1,1,2,4,4,4- 六氟 -3,3- 二 (三氟甲基) 丁 -1- 烯
HFC-151-12ctmyym	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4- 六氟 -2,3- 二 (三氟甲基) 丁 -1- 烯
HFC-151-12cycc	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF} = \text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6- 十二氟己 -1- 烯
HFC-151-12mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6- 十二氟己 -3- 烯
HFC-151-12mmt	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4- 六氟 -2,3- 二 (三氟甲基) 丁 -2- 烯
HFC-153-10czccc	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	1,1,3,3,4,4,5,5,6,6- 十氟己 -1- 烯
HFC-153-10eyccc	$\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	1,2,3,3,4,4,5,5,6,6- 十氟己 -1- 烯
HFC-153-10mzycc	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6- 十氟己 -2- 烯
HFC-153-10ctmf	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,5,5,5- 七氟 -2-(三氟甲基) 戊 -1- 烯
HFC-153-10mmtyc	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,5,5,5- 七氟 -2-(三氟甲基) 戊 -2- 烯
HFC-153-10mzyz	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,3,5,5,5- 七氟 -4-(三氟甲基) 戊 -2- 烯
FC-C-1316cc	环 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}-$	六氟环丁烯
FC-C-1418y	环 $-\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2-$	八氟环戊烯
FC-C-151-10y	环 $-\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	十氟环己烯

[0126] 在表 2 中列出的化合物是市售的或可以通过本领域已知的方法或如本文描述的方法制备。

[0127] 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯 ($\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_3$) 可以通过在在约 60℃ 使用相转移催化剂由 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 碘丁烷 ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$) 与 KOH 反应制备。1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 碘丁烷的合成可以通过在自生压力下,在约 200℃,全氟甲基碘化物 (CF_3I) 和 3,3,

3- 三氟丙烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) 反应进行约 8 小时制备。

[0128] 1,1,1,2,3,4- 六氟 -2- 丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$) 可以通过使用固体 KOH 对 1,1,1,2,3,3,4- 七氟丁烷 ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHFCF}_3$) 脱氟化氢来制备。

[0129] 1,1,1,2,4,4- 六氟 -2- 丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCHF}_2$) 可以通过使用固体 KOH 对 1,1,1,2,2,4,4- 七氟丁烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 脱氟化氢来制备。

[0130] 1,1,1,3,4,4- 六氟 -2- 丁烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$) 可以通过使用固体 KOH 对 1,1,1,3,3,4,4- 七氟丁烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) 脱氟化氢来制备。

[0131] 本发明的火焰抑制组合物可包括在表 2 中列出的单一化合物,或可以包括来自表 2 的化合物的组合,可选地包括来自表 2 和式 I 的化合物的组合。

[0132] 另外,表 2 中的许多化合物可以不同的结构异构体或立体异构体存在。当没有指定具体的异构体时,本发明意味着包括所有的单一结构异构体、单一立体异构体或其任意组合。例如,1,1,1,2,4,4,5,5,5- 九氟戊 -2- 烯是表示 E- 异构体、Z- 异构体或这两种异构体以任意比例的任何组合或混合物。另一个实例为 HFC-1336pz,其表示 E- 异构体、Z- 异构体或这两种异构体以任意比例的任何组合或混合物。

[0133] 包含在本发明的火焰抑制组合物(来自,例如式 I,表 1 或表 2)中的碳氟化合物(FC)或氢氟化碳(HFC)的含量可以在很大程度上改变,取决于特定的应用,包含超过痕量且小于 100%的所述化合物的组合物都在本发明的宽范围内。如本领域技术人员将认识到的,加入量将取决于,至少部分取决于,目标流体可燃的程度和期望降低其易燃性的程度。在某些优选的实施方案中,加入到可燃流体中的火焰抑制组合物的含量可以有效的导致最终流体不可燃。根据要保护的空间或区域,因为渗漏或扩散,可以引入附加量的火焰抑制组合物以便获得和保持在操作的某个阶段适当的最终浓度。

[0134] 本发明的火焰抑制剂在环境条件下可以是固体、液体或气体,但对于本发明的抑制、减少、熄灭或惰化方法优选地以液态或气态(或者两者)使用。因此,通常为固态的化合物优选在通过熔融、升华或在液体助溶剂中溶解转化成液体和/或气体后使用。当将所述化合物暴露于火灾的热时可发生这样的转化。

[0135] 一个方面提供了降低流体可燃性的方法,所述方法包括将本发明的火焰抑制组合物加入到所述流体中。根据本发明可以降低与大量可燃流体中任意有关的可燃性。例如,根据本发明可以降低与流体比如氧化乙烯、可燃性氢氟化碳和烃有关的可燃性,所述烃包括例如 1,1- 二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1- 三氟乙烷(HFC-143a)、二氟甲烷(HFC-32)、丙烷、己烷、辛烷等。为了本发明的目的,可燃液体可以是如通过任何标准的常规试验方法,比如 ASTM E-681 等测定时在空气中显示出可燃性范围的任何流体。

[0136] 进一步的方面是提供抑制火焰的方法,所述方法包括用包含本发明的火焰抑制组合物的流体接触火焰。对于用本发明的组合物接触火焰,可以使用任何适当的方法。例如,可以将本发明的火焰抑制组合物喷雾、倾倒等在上火焰上,或将至少一部分火焰浸入所述火焰抑制组合物中。按照本发明的教导,本领域技术人员应当能够容易地使火焰抑制的各种常规装置和方法适用于本发明。

[0137] 进一步的实施方案提供了在完全溢流应用(total-flood application)中熄灭或抑制火灾的方法,其包括提供包括本发明的火焰抑制组合物的试剂;将该试剂置于加压排放系统中;和将该试剂排放至区域以熄灭或抑制该区域的火灾。

[0138] 另一个实施方案提供惰化 (inert) 区域以防止火灾或爆炸的方法,其包括:提供包含本发明的火焰抑制组合物的试剂;将该试剂置于加压排放系统中;和将所述试剂排放至所述区域以防止出现火灾或爆炸。

[0139] 术语“熄灭”通常用于表示完全消除了火灾;然而,“抑制”通常用于表示减少,但非必须完全消除火灾或爆炸。如本文使用的术语“熄灭”和“抑制”可互换地使用。有四种常用类型的卤化碳防灾和防爆应用。(1) 在完全溢流火灾熄灭和/或抑制应用中,将所述试剂排放至包围空间中以获得足够熄灭或抑制存在的火灾的浓度。这通常是,尽管并非总是,通过自动系统处理,其探测到火灾,然后将灭火剂自动地排放以充满所述空间,其中气态或蒸发挥发性液体试剂的浓度达到抑制或熄灭所含有的火灾所需的浓度。完全溢流应用包括保护包围的、可能占据的空间比如计算机机房,以及特定的、通常占据的空间比如航空发动机短舱和车辆发动机室。(2) 在流动应用中,将所述试剂直接施用到火灾上或施用于火灾区域。这通常使用人工操作的旋转部件或便携式部件完成。第二种方法,包括流动应用形式,使用“定位”系统,其从一个或多个固定喷嘴向火灾排放试剂。定位系统可以人工或自动启动。(3) 在爆炸抑制中,排放出本发明的碳氟化合物或氢氟化碳以抑制已经引发的爆炸。在本申请中通常使用术语“抑制”,因为爆炸通常是自限的。然而,使用该术语并不必须意味着爆炸不是由试剂熄灭的。在该应用中,通常使用探测器来探测来自爆炸的膨胀火球,快速地排放出试剂以抑制爆炸。主要,但不仅仅在国防应用 (defense application) 中使用爆炸抑制。(4) 在惰化中,将本发明的碳氟化合物或氢氟化碳排放至包围空间以防止爆炸或火灾被引发。通常,使用与用于完全溢流火灾熄灭或抑制中使用的类似或相同的系统。通常,探测存在与否危险条件(例如可燃气或爆炸气的危险浓度),然后将本发明的碳氟化合物或氢氟化碳排放出以防止出现爆炸或火灾,直到所述条件可以得到改善。另外,在灭火剂的防火应用中,当检测到潜在危险比如接近但不在包围区域内的闷燃余烬或火灾时,将所述试剂导向包围区域。在这些应用中,包围区域中的气氛不会支持或引发燃烧,但仍然是可吸入的。

[0140] 可以通过将所述组合物引入火灾周围的区域进行熄灭法。可以使用任何已知的引入方法,条件是以适当的间隔将适当量的组合物计量送入包围区域。例如,可以通过如下方法引入组合物:通过流动,例如使用常规手提(或固定)灭火装置;通过雾化;或通过完全溢流,例如通过将所述组合物释放(使用适当的管、阀和控制器)到火灾周围的包围区域。所述组合物可以任选地与惰性推进剂混合,以增加将所述组合物从使用的流动或溢流装置中排放的速率,所述推进剂例如氮气、氩气、缩水甘油基叠氮化物聚合物的分解产物或二氧化碳。

[0141] 优选地,所述熄灭方法包括将本发明的火焰抑制剂以足够熄灭火灾或火焰的量引入火灾或火焰。本领域技术人员将认识到需要熄灭特定火灾的火焰抑制剂的量将取决于危险的性质和程度。当通过完全溢流引入火焰抑制剂时,使用杯状燃烧器 (cup burner) 试验数据来确定熄灭特定种类的火灾所需的火焰抑制剂的量或浓度。

[0142] 在例如美国专利 No. 5, 759, 430 中描述了可用于确定当与在完全溢流应用或火灾惰化中熄灭或抑制火灾相关使用时火焰抑制组合物的有效浓度范围的实验室试验,将所述文献引入本文作为参考。

[0143] 本发明的火焰抑制剂可以另外地与推进剂组合使用(例如,用于从密封容器中驱

逐液体火焰抑制剂),其中所述推进剂可以是中等可燃的或可燃的,条件是得到的包含火焰抑制剂和这种推进剂的组合物是不可燃的。

[0144] 按照本文公开的内容,无需过度实验就可进行和实施本文公开的和要求的所有组合物和方法。虽然已经根据优选的实施方案描述了本文公开的组合物和方法,但是对本领域技术人员显而易见的是,在不背离本发明公开的概念、精神和范围的情况下,可以将多种变化应用到在本文描述的组合物和方法的步骤或连续步骤中。更特别地,显然可以用化学相关的某些试剂代替本文描述的试剂,同时会获得相同的或类似的结果。所有这些对本领域技术人员显而易见的替代和改良都被认为在如所附权利要求定义的本发明的精神、范围和概念之内。

[0145]

实施例

[0146] 在下述实施例中将进一步说明本发明。应当理解这些实施例虽然指出了优选的实施方案,但仅仅以示例的方式给出。根据上述讨论和这些实施例,本领域技术人员可以确定优选的特征,并且在不背离其精神和范围的情况下,可以进行本发明的各种改变和修饰以使其适应各种用途和条件。

[0147]

实施例 1

[0148] 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十二氟庚-2-烯 (F14E) 的合成 $C_4F_9CH_2CHICF_3$ 的合成

[0149] 将全氟正丁基碘化物 (180.1gm, 0.52mol) 和 3,3,3-三氟丙烯 (25.0gm, 0.26mol) 加入到 400ml Hastelloy™ 摇动管中,并在增加至最大 428PSI 的自压下加热到 200°C 8 小时。在室温下,收集产物。在这些条件下再次进行上述反应,并将产物组合。然后,在相同的 400ml 反应器中,重复加倍全氟正丁基碘化物和 3,3,3-三氟丙烯的量。在这种情况下,压力增加至 573PSI。混合三次反应的产物并蒸馏,得到 322.4gm 的 $C_4F_9CH_2CHICF_3$ (52.2° /35mm), 收率 70%。

[0150] $C_4F_9CH_2CHICF_3$ 向 F14E 的转化

[0151] 经由添加漏斗将 $C_4F_9CH_2CHICF_3$ (322.4gm, 0.73mols) 滴加至 2L 圆底烧瓶中,该烧瓶装有搅拌棒并连接到填充式蒸馏塔和蒸馏头。所述烧瓶包含异丙醇 (95ml)、KOH (303.7gm, 0.54mol) 和水 (303ml)。收集产物,用偏亚硫酸氢钠、水洗涤,用 $MgSO_4$ 干燥并通过用玻璃单环填充物充满的 6" 柱蒸馏。产物 F14E (173.4gm, 76%) 在 78.2°C 沸腾。其特征在于在氯仿-d 溶液中的 ^{19}F NMR (δ -66.7 (CF_3 , m, 3F)、-81.7 (CF_3 , m 3F)、-124.8 (CF_2 , m, 2F)、-126.4 (CF_2 , m, 2F) 和 -114.9ppm (CF_2 , m, 2F)) 1H NMR (δ 6.45)。

[0152]

实施例 2

[0153] 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十四氟辛-3-烯 (F24E) 的合成

[0154] $C_4F_9CHICH_2C_2F_5$ 的合成

[0155] 将全氟乙基碘化物 (220gm, 0.895mol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己-1-烯 (123gm, 0.50mol) 加入到 400ml Hastelloy™ 摇动管中,并在自压下加热到 200°C 10 小时。组合来自该反应和在相似条件下进行的另两次反应产物,用两份 200ml 10wt% 的亚硫酸氢钠水溶液洗涤。用氯化钙干燥有机相,然后蒸馏,得到 277.4gm 的 $C_4F_9CH_2CHICF_3$ (79-81°C /67-68mm Hg), 收率 37%。

[0156] $C_4F_9CHICH_2C_2F_5$ 向 F24E 的转化

[0157] 将 $C_4F_9CHICH_2C_2F_5$ (277.4gm, 0.56mols) 和异丙醇 (217.8g) 装入 1L 圆底烧瓶中,该

烧瓶装有机械搅拌器、添加漏斗、冷凝器和热电偶。将溶于 83.8g 水中的氢氧化钾 (74.5g, 1.13mol) 溶液装入添加漏斗。约 1 小时期间, 随着温度从 21℃ 慢慢地增加至 42℃, 将 KOH 溶液滴加到烧瓶中, 同时快速搅拌。用水稀释反应物, 通过相分离回收产物。用 50mL 份的 10wt% 亚硫酸氢钠水溶液和水洗涤产物, 用氯化钙干燥, 然后在大气压下蒸馏。产物 F24E (128.7gm, 63%) 在 95.5℃ 沸腾。其特征在于在氯仿-d 溶液中的 ^{19}F NMR (δ -81.6 (CF_3 , m, 3F), -85.4 (CF_3 , m, 3F), -114.7 (CF_2 , m, 2F), -118.1 (CF_2 , m, 2F), -124.8ppm (CF_2 , m, 2F), -126.3ppm (CF_2 , m, 2F)) 和 ^1H NMR (δ 6.48)。

[0158]

实施例 3

[0159]

 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$ 的合成[0160] $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 的合成

[0161] 将 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ (265gm, 0.9mol) 和 3,3,3-三氟丙烯 (44.0gm, 0.45mol) 加入到 400ml Hastelloy™ 摇动管中, 并在增加至最大 585psi 的自压下加热到 200℃ 8 小时。在室温下收集产物, 得到 110gm 的 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CHICF}_3$ (76-77℃ / 200mm), 收率 62%。

[0162] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CHICF}_3$ 向 F13iE 的转化

[0163] 经由添加漏斗将 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CHICF}_3$ (109gm, 0.28mol) 慢慢地滴加入加热到 42℃ 的 500ml 圆底烧瓶中, 该圆底烧瓶装有搅拌棒并连接短馏程蒸馏柱和干冰俘获器 (trap)。所述烧瓶包含异丙醇 (50ml)、KOH (109gm, 1.96mol) 和水 (109ml)。在加入期间, 温度从 42℃ 升高至 55℃。在回流 30 分钟后, 烧瓶中的温度增加至 62℃。收集产物, 用水洗涤, 用 MgSO_4 干燥并蒸馏。产物 F13iE (41gm, 55%) 在 48-50℃ 沸腾, 其特征在于在氯仿-d 溶液中的 ^{19}F NMR (δ -187.6 (CF , m, 1F), -77.1 (CF_3 , m, 6F), -66.3 (CF_3 , m, 3F))。

[0164]

实施例 4

[0165]

灭火浓度

[0166] 通过 ICI Cup Burner 方法测定 F14E、PFBE、F11E 和 F12E 的灭火浓度; 结果显示在表 3 中。该方法描述在“Measurement of Flame-Extinguishing Concentrations” R. Hirst 和 K. Booth, Fire Technology, vol. 13(4): 296-315 (1977) 中。

[0167] 具体的, 气流以 40 升 / 分钟从玻璃珠分配器的基部穿过外烟囱 (8.5cm, I. D., 53cm 高)。将燃料杯状燃烧器 (3.1cm O. D. 和 2.15 I. D.) 放置在烟囱内低于烟囱顶部边缘 30.5cm 处。在气流进入玻璃杯珠粒分配器之前, 将灭火剂加入其中, 同时在整个试验中气流速率保持在 40 升 / 分钟。使用校准转子流量计测定空气和试剂流速。

[0168] 通过调节储库中燃料 (正庚烷) 水平以使得杯状燃烧器中的液体燃料水平仅仅与燃烧器杯上的磨砂玻璃缘持平来进行该试验。气流速率保持在 40 升 / 分钟, 点燃杯状燃烧器中的燃料。以测定的增量加入灭火剂直到火焰熄灭。

[0169] 根据下述等式确定灭火浓度:

[0170] 熄灭浓度 = $(F1 / (F1 + F2)) \times 100$, 其中 F1 为试剂流速, F2 为空气流速。

[0171]

表 3

[0172]

灭火剂	灭火浓度 (vol%, 在空气中)

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (PFBE)	5.3%
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (F14E)	4.7%
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ (F12E)	6.0%
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (F11E)	5.6%
比较例	
$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ (HFC-227ea)	7.3%
$\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ (HFC-236ea)	10.2%
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-235cb)	6.2%
CF_4	20.5%
C_2F_6	8.7%
CF_3Br (Halon 1301)	4.2%
CF_2ClBr (Halon 1211)	6.2%
CHF_2Cl	13.6%

[0173] 实施例 5F12E 的毒性研究

[0174] 对 F12E 进行毒性研究。通过将大鼠暴露于 F12E 蒸气 4 小时并经 14 天的恢复时间观察来评价急性致死率。发现 4 小时的 ALC 大于 8,210ppm,表明 F12E 具有低急性毒性。

[0175] 通过埃姆斯试验,使用在存在和不存在代谢活化系统下,暴露于碳氟化合物的鼠伤寒沙门氏菌系 TA100、TA1535、TA97a 和 TA98 ;和大肠杆菌系 WP2 *uvrA* (PKM101) 测定遗传毒性。发现 F12E 在埃姆斯试验中得到了阴性结果,即,其没有显示出遗传毒性。将 F12E 的结果列在表 4 中。

[0176] 表 4、F12E 的毒性试验

[0177]

试验	结果
急性致死率	4- 小时 ALC > 8,210ppm
埃姆斯试验	阴性 (合格)

[0178] 前述撰写的说明书仅仅是本发明的示例,其限制将仅在下述权利要求中找到。