[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁶

A62D 1/00

A62D 1/08 A62C 3/00

A62C 13/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97199587.7

[43]公开日 1999年12月1日

[11]公开号 CN 1237110A

[22]申请日 97.9.9 [21]申请号 97199587.7

[30]优先权

[32]96.9.9 [33]US [31]60/025,969

[86]国际申请 PCT/US97/16660 97.9.9

[87]国际公布 WO98/09686 英 98.3.12

[85]进入国家阶段日期 99.5.10

[71]申请人 新墨西哥大学

地址 美国新墨西哥州

[72]发明人 R·E·塔普斯科特 T·A·穆尔

J·L·利弗克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邰 红 杨九昌

权利要求书8页 说明书18页 附图页数1页

[54]发明名称 防火及防爆保护用溴代烃共混物

[57]摘要

公开一组用于灭火、抑爆及防火与防爆惰性化的共混物。该共混 物由含溴成分与含氟成分组成。含溴成分由溴代烷烃、溴代烯和/或 溴代芳烃中的一种或多种组成。含氟成分由一种或多种含氟卤化碳组 成,它还可包含氯。特别是,作为含氟卤化碳,提供饱和及不饱和的氯氟烃、氟代烃、全氟化碳、全氟醚、氢氟醚和/氢氟聚醚。这就提 供了一种共混物,它模拟 halon 及溴氟烃的火灾及爆炸保护作用,然 而没有因后者在同一分子中含有溴与氟所带来的环境影响。

ISSN1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种按全面充斥应用的灭火或抑火方法，所述方法包括如下步骤：

a)提供至少一种选自溴代烷烃、溴代烯烃及溴代芳烃的溴代烃，

b)将所述至少一种溴代烃与至少一种选自所有含氟不含溴卤化碳的卤化碳进行混合以形成一种共混物，所述卤化碳不包含溴，也不包含碘，

c)将所述共混物配置在压力排放系统中，以及

d)将所述共混物排放到某一区域中以熄灭或抑制该区域中的火情。

2.权利要求1的方法，其中所述至少一种卤化碳选自饱和及不饱和的氯氟烃、氟代烃、全氟化碳、全氟醚、氢氟醚、氢氟聚醚及卤化芳烃，所述溴代烷烃具有通式 $C_nH_{2n+2-x}Br_x$，其中 n 是 2 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1，或者具有通式 $C_nH_{2n+2-2y-x}Br_x$，其中 n 是 3 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1-2y，y 是环的数目，所述溴代烯烃具有通式 $C_nH_{2n-2w+2-x}Br_x$，其中 w 是碳-碳双键的数目，n 是 w+1 或更大，x 是 2n-2w+1 或更小，但至少是 1。

3.权利要求2的方法，其中所述至少一种溴代烃选自下列化合物：溴乙烷(CH_3CH_2Br)、1-溴丙烷($CH_3CH_2CH_2Br$)、2-溴丙烷($CH_3CHBrCH_3$)、1-溴丁烷($CH_3CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴丁烷($CH_3CH_2CHBrCH_3$)、1-溴戊烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴戊烷($CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3$)、3-溴戊烷($CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$)、1-溴己烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴己烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CHBrCH_3$)、3-溴己烷($CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$)、1-溴-2-甲基丙烷($CH_3CH(CH_3)CH_2Br$)、2-溴-2-甲基丙烷($CH_3C(CH_3)BrCH_3$)、1-溴-2-甲基丁烷($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$)、1-溴-3-甲基丁烷($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$)、1-溴-2-甲基戊烷($CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2Br$)、1-溴-3-甲基戊烷($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2Br$)、1-溴-4-甲基戊烷($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2Br$)、1,1-二溴乙烷($CH_3CHBr_2$)、1,2-二溴乙烷($CH_2BrCH_2Br$)、1,1-二溴丙烷($CH_3CH_2CHBr_2$)、1,2-二溴丙烷($CH_3CHBrCH_2Br$)、1,3-二溴丙烷($CH_2BrCH_2CH_2Br$)、溴代环丙烷

(C_3H_5Br)、溴代环丁烷(C_4H_7Br)、溴代环戊烷(C_5H_9Br)、溴苯(C_6H_5Br)、二溴苯($C_6H_4Br_2$)、溴甲苯(C_7H_7Br)、3,3-二溴丙烯($CH_2{=}CHCHBr_2$)、溴乙烯($CH_2{=}CHBr$)、2-甲基-1,1,3-三溴丙烯($CBr_2{=}C(CH_3)CH_2Br$)、3-溴丙烯($CH_2{=}CHCH_2Br$)、2-溴丙烯($CH_2{=}CBrCH_3$)、1-溴丙烯($CHBr{=}CHCH_3$)、2,3-二溴丙烯($CH_2{=}CBrCH_2Br$)、2-甲基-1-溴丙烯($CHBr{=}C(CH_3)CH_3$)、4-溴-1,3-丁二烯($CH_2{=}CHCH{=}CHBr$)、3-溴-1,3-丁二烯($CH_2{=}CHCBr{=}CH_2$)、3-溴-2-甲基-1,3-丁二烯($CH_2{=}CH(CH_3)CBr{=}CH_2$)以及3,4-二溴-2-甲基-1,3-丁二烯($CH_2{=}C(CH_3)CBr{=}CHBr$)及其异构体，而所述至少一种卤化碳选自2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷($CHCl_2CF_3$)、二氟氯甲烷($CHClF_2$)、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷($CHClFCF_3$)、1-氯-1,1-二氟乙烷(CH_3CClF_2)、三氟甲烷(CHF_3)、二氟甲烷(CH_2F_2)、1,1-二氟乙烷(CH_3CHF_2)、五氟乙烷(CHF_2CF_3)、1,1,1,2-四氟乙烷(CH_2FCF_3)、1,1,1,2,2-五氟丙烷($CF_3CF_2CH_3$)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷($CF_3CHFCHF_2$)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)、1,1,1,2,2,3,3-七氟丙烷($CF_3CF_2CF_2H$)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(CF_3CHFCF_3)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷($CF_3CH_2CH_2CF_3$)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷($CF_3CHFCHFCFCF_2CF_3$)、四氟甲烷(CF_4)、六氟乙烷(CF_3CF_3)、八氟丙烷($CF_3CF_2CF_3$)、十氟丁烷($CF_3CF_2CF_2CF_3$)、十二氟戊烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_3$)、十四氟己烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$)、全氟甲基环己烷($C_6F_{11}CF_3$)、全氟二甲基环己烷($C_6F_{10}(CF_3)_2$)、全氟甲基萘烷($C_{10}F_{17}CF_3$)、全氟二甲醚(CF_3OCF_3)、全氟甲乙醚($CH_3CH_2OCF_3$)、全氟甲丙醚($CF_3OCF_2CF_2CF_3$)、全氟乙醚($CF_3CF_2OCF_2CF_3$)、甲基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$)、乙基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$)、双二氟甲基醚(CHF_2OCHF_2)、二氟甲基2,2,2-三氟乙基醚($CF_3CH_2OCHF_2$)、二氟甲基1,2,2,2-四氟乙基醚($CHF_2OCHFCF_3$)、甲基1,1,2,2-四氟乙基醚($CH_3OCF_2CHF_2$)、甲基全氟丙基醚($CH_3OCF_2CF_2CF_3$)、甲基全氟异丙基醚($CH_3OCF(CF_3)_2$)、2,2,2-三氟乙基全氟乙基醚($CF_3CH_2OCF_2CF_3$)、甲基全氟乙基醚($CH_3OCF_2CF_3$)、全氟-1-丁烯($CF_2{=}CFCF_2CF_3$)、全氟-2-丁烯($CF_3CF{=}CFCF_3$)以及五氟氯苯(C_6F_5Cl)。

4. 一种按喷射应用的灭火或抑火方法，所述方法包括下列步骤：

a)提供至少一种选自溴代烷烃、溴代烯烃及溴代芳烃的溴代烃，

b)将所述至少一种溴代烃与至少一种选自所有包含非溴化卤化碳的卤化碳进行混合以形成一种共混物，所述卤化碳不包含溴，也不包含碘，

c)将所述共混物配置在压力排放系统中，以及

d)将所述共混物朝着存在的火焰排出以抑制或熄灭所述火焰。

5.权利要求4的方法，其中所述至少一种卤化碳选自饱和及不饱和的氯氟烃、氟代烃、全氟化碳、全氟醚、氢氟醚、氢氟聚醚及卤化芳烃，所述溴代烷烃具有通式 $C_nH_{2n+2-x}Br_x$，其中 n 是 2 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1，或者具有通式 $C_nH_{2n+2-2y-x}Br_x$，其中 n 是 3 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1-2y，y 是环的数目，所述溴代烯烃具有通式 $C_nH_{2n-2w+2-x}Br_x$，其中 w 是碳-碳双键的数目，n 是 w+1 或更大，x 是 2n-2w+1 或更小，但至少是 1。

6.权利要求 5 的方法，其中所述至少一种溴代烃选自：溴乙烷(CH_3CH_2Br)、1-溴丙烷($CH_3CH_2CH_2Br$)、2-溴丙烷($CH_3CHBrCH_3$)、1-溴丁烷($CH_3CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴丁烷($CH_3CH_2CHBrCH_3$)、1-溴戊烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴戊烷($CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3$)、3-溴戊烷($CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$)、1-溴己烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴己烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CHBrCH_3$)、3-溴己烷($CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$)、1-溴-2-甲基丙烷($CH_3CH(CH_3)CH_2Br$)、2-溴-2-甲基丙烷($CH_3C(CH_3)BrCH_3$)、1-溴-2-甲基丁烷($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$)、1-溴-3-甲基丁烷($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$)、1-溴-2-甲基戊烷($CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2Br$)、1-溴-3-甲基戊烷($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2Br$)、1-溴-4-甲基戊烷($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2Br$)、1,1-二溴乙烷($CH_3CHBr_2$)、1,2-二溴乙烷($CH_2BrCH_2Br$)、1,1-二溴丙烷($CH_3CH_2CHBr_2$)、1,2-二溴丙烷($CH_3CHBrCH_2Br$)、1,3-二溴丙烷($CH_2BrCH_2CH_2Br$)、溴代环丙烷($C_3H_5Br$)、溴代环丁烷($C_4H_7Br$)、溴代环戊烷($C_5H_9Br$)、溴苯($C_6H_5Br$)、二溴苯($C_6H_4Br_2$)、溴甲苯($C_7H_7Br$)、3,3-二溴丙烯($CH_2=CHCHBr_2$)、溴乙烯($CH_2=CHBr$)、2-甲基-1,1,3-三溴丙烯($CBr_2=C(CH_3)CH_2Br$)、3-溴丙烯($CH_2=CHCH_2Br$)、2-溴丙烯($CH_2=CBrCH_3$)、1-溴丙烯($CHBr=CHCH_3$)、2,3-二溴丙烯($CH_2=CBrCH_2Br$)、2-甲基-1-溴丙烯($CHBr=C(CH_3)CH_3$)、4-溴-1,3-丁二烯($CH_2=CHCH=CHBr$)、3-溴-1,3-丁二烯($CH_2=CHCBr=CH_2$)、3-溴-2-甲基-1,3-丁二烯($CH_2=CH(CH_3)CBr=CH_2$)

以及 3,4-二溴-2-甲基-1,3-丁二烯($CH_2=C(CH_3)CBr=CHBr$)及其异构体，而所述至少一种卤化碳选自 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷($CHCl_2CF_3$)、二氟氯甲烷($CHClF_2$)、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷($CHClFCF_3$)、1-氯-1,1-二氟乙烷(CH_3CClF_2)、三氟甲烷(CHF_3)、二氟甲烷(CH_2F_2)、1,1-二氟乙烷(CH_3CHF_2)、五氟乙烷(CHF_2CF_3)、1,1,1,2-四氟乙烷(CH_2FCF_3)、1,1,1,2,2-五氟丙烷($CF_3CF_2CH_3$)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷($CF_3CHFCHF_2$)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)、1,1,1,2,2,3,3-七氟丙烷($CF_3CF_2CF_2H$)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(CF_3CHFCF_3)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷($CF_3CH_2CH_2CF_3$)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷($CF_3CHFCHFCFCF_2CF_3$)、四氟甲烷(CF_4)、六氟乙烷(CF_3CF_3)、八氟丙烷($CF_3CF_2CF_3$)、十氟丁烷($CF_3CF_2CF_2CF_3$)、十二氟戊烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_3$)、十四氟己烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$)、全氟甲基环己烷($C_6F_{11}CF_3$)、全氟二甲基环己烷($C_6F_{10}(CF_3)_2$)、全氟甲基萘烷($C_{10}F_{17}CF_3$)、全氟二甲醚(CF_3OCF3)、全氟甲乙醚($CH_3CH_2OCF_3$)、全氟甲丙醚($CF_3OCF_2CF_2CF_3$)、全氟乙醚($CF_3CF_2OCF_2CF_3$)、甲基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$)、乙基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$)、双二氟甲基醚(CHF_2OCHF_2)、二氟甲基 2,2,2-三氟乙基醚($CF_3CH_2OCHF_2$)、二氟甲基 1,2,2,2-四氟乙基醚($CHF_2OCHFCF_3$)、甲基 1.1,2,2-四氟乙基醚($CH_3OCF_2CHF_2$)、甲基全氟丙基醚($CH_3OCF_2CF_2CF_3$)、甲基全氟异丙基醚($CH_3OCF(CF_3)_2$)、2,2,2-三氟乙基全氟乙基醚($CF_3CH_2OCF_2CF_3$)、甲基全氟乙基醚($CH_3OCF_2CF_3$)、全氟-1-丁烯($CF_2=CFCF_2CF_3$)、全氟-2-丁烯($CF_3CF=CFCF_3$)以及五氟氯苯(C_6F_5Cl)。

7. 一种抑制爆炸的方法，所述方法包括下列步骤：

a)提供至少一种选自溴代烷烃、溴代烯烃及溴代芳烃的溴代烃，

b)将所述至少一种溴代烃与至少一种选自所有包含非溴化卤化碳的卤化碳进行混合以形成一种共混物，所述卤化碳不包含溴，也不包含碘，

c)一旦探测到有爆炸，便将所述共混物排放到该爆炸的区域以抑制该爆炸。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述至少一种卤化碳选自饱和及不饱和的氯氟烃、氟代烃、全氟化碳、全氟醚、氢氟醚、氢氟聚醚及卤化

芳烃，所述溴代烷烃具有通式 $C_nH_{2n+2-x}Br_x$，其中 n 是 2 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1，或者具有通式 $C_nH_{2n+2-2y-x}Br_x$，其中 n 是 3 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1-2y，y 是环的数目，所述溴代烯烃具有通式 $C_nH_{2n-2w+2-x}Br_x$，其中 w 是碳-碳双键的数目，n 是 w+1 或更大，x 是 2n-2w+1 或更小，但至少是 1。

9.权利要求 8 的方法，其中所述至少一种溴代烃选自：溴乙烷 (CH_3CH_2Br)、1-溴丙烷 ($CH_3CH_2CH_2Br$)、2-溴丙烷 ($CH_3CHBrCH_3$)、1-溴丁烷 ($CH_3CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴丁烷 ($CH_3CH_2CHBrCH_3$)、1-溴戊烷 ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴戊烷 ($CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3$)、3-溴戊烷 ($CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$)、1-溴己烷 ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴己烷 ($CH_3CH_2CH_2CH_2CHBrCH_3$)、3-溴己烷 ($CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$)、1-溴-2-甲基丙烷 ($CH_3CH(CH_3)CH_2Br$)、2-溴-2-甲基丙烷 ($CH_3C(CH_3)BrCH_3$)、1-溴-2-甲基丁烷 ($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$)、1-溴-3-甲基丁烷 ($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$)、1-溴-2-甲基戊烷 ($CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2Br$)、1-溴-3-甲基戊烷 ($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2Br$)、1-溴-4-甲基戊烷 ($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2Br$)、1,1-二溴乙烷 ($CH_3CHBr_2$)、1,2-二溴乙烷 ($CH_2BrCH_2Br$)、1,1-二溴丙烷 ($CH_3CH_2CHBr_2$)、1,2-二溴丙烷 ($CH_3CHBrCH_2Br$)、1,3-二溴丙烷 ($CH_2BrCH_2CH_2Br$)、溴代环丙烷 ($C_3H_5Br$)、溴代环丁烷 ($C_4H_7Br$)、溴代环戊烷 ($C_5H_9Br$)、溴苯 ($C_6H_5Br$)、二溴苯 ($C_6H_4Br_2$)、溴甲苯 ($C_7H_7Br$)、3,3-二溴丙烯 ($CH_2{=}CHCHBr_2$)、溴乙烯 ($CH_2{=}CHBr$)、2-甲基-1,1,3-三溴丙烯 ($CBr_2{=}C(CH_3)CH_2Br$)、3-溴丙烯 ($CH_2{=}CHCH_2Br$)、2-溴丙烯 ($CH_2{=}CBrCH_3$)、1-溴丙烯 ($CHBr{=}CHCH_3$)、2,3-二溴丙烯 ($CH_2{=}CBrCH_2Br$)、2-甲基-1-溴丙烯 ($CHBr{=}C(CH_3)CH_3$)、4-溴-1,3-丁二烯 ($CH_2{=}CHCH{=}CHBr$)、3-溴-1,3-丁二烯 ($CH_2{=}CHCBr{=}CH_2$)、3-溴-2-甲基-1,3-丁二烯 ($CH_2{=}CH(CH_3)CBr{=}CH_2$) 以及 3,4-二溴-2-甲基-1,3-丁二烯 ($CH_2{=}C(CH_3)CBr{=}CHBr$) 及其异构体，而所述至少一种卤化碳选自 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 ($CHCl_2CF_3$)、二氟氯甲烷 ($CHClF_2$)、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷 ($CHClFCF_3$)、1-氯-1,1-二氟乙烷 (CH_3CClF_2)、三氟甲烷 (CHF_3)、二氟甲烷 (CH_2F_2)、1,1-二氟乙烷 (CH_3CHF_2)、五氟乙烷 (CHF_2CF_3)、1,1,1,2-四氟乙烷 (CH_2FCF_3)、1,1,1,2,2-五氟丙烷 ($CF_3CF_2CH_3$)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷 ($CF_3CHFCHF_2$)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 ($CF_3CH_2CF_3$)、

1,1,1,2,2,3,3-七氟丙烷($CF_3CF_2CF_2H$)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(CF_3CHFCF_3)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷($CF_3CH_2CH_2CF_3$)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷($CF_3CHFCHFCFCF_2CF_3$)、四氟甲烷(CF_4)、六氟乙烷(CF_3CF_3)、八氟丙烷($CF_3CF_2CF_3$)、十氟丁烷($CF_3CF_2CF_2CF_3$)、十二氟戊烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_3$)、十四氟己烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$)、全氟甲基环己烷($C_6F_{11}CF_3$)、全氟二甲基环己烷($C_6F_{10}(CF_3)_2$)、全氟甲基萘烷($C_{10}F_{17}CF_3$)、全氟二甲醚(CF_3OCF_3)、全氟甲乙醚($CH_3CH_2OCF_3$)、全氟甲丙醚($CF_3OCF_2CF_2CF_3$)、全氟乙醚($CF_3CF_2OCF_2CF_3$)、甲基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$)、乙基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$)、双二氟甲基醚(CHF_2OCHF_2)、二氟甲基 2,2,2-三氟乙基醚($CF_3CH_2OCHF_2$)、二氟甲基 1,2,2,2-四氟乙基醚($CHF_2OCHFCF_3$)、甲基 1,1,2,2-四氟乙基醚($CH_3OCF_2CHF_2$)、甲基全氟丙基醚($CH_3OCF_2CF_2CF_3$)、甲基全氟异丙基醚($CH_3OCF(CF_3)_2$)、2,2,2-三氟乙基全氟乙基醚($CF_3CH_2OCF_2CF_3$)、甲基全氟乙基醚($CH_3OCF_2CF_3$)、全氟-1-丁烯($CF_2=CFCF_2CF_3$)、全氟-2-丁烯($CF_3CF=CFCF_3$)以及五氟氯苯(C_6F_5Cl)。

10.一种使某一区域惰性化以预防火灾或爆炸的方法，所述方法包括下列步骤:

a)提供至少一种选自溴代烷烃、溴代烯烃及溴代芳烃的溴代烃，

b)将所述至少一种溴代烃与至少一种选自所有包含非溴化卤化碳的卤化碳进行混合以形成一种共混物，所述卤化碳不包含溴，也不包含碘，

c)将所述共混物配置在压力排放系统中，以及

d)将所述化学剂排放到所述区域以预防火灾或爆炸的发生。

11.权利要求 10 的方法，其中所述至少一种卤化碳选自饱和及不饱和的氯氟烃、氟代烃、全氟化碳、全氟醚、氢氟醚、氢氟聚醚及卤化芳烃，所述溴代烷烃具有通式 $C_nH_{2n+2-x}Br_x$，其中 n 是 2 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1，或者具有通式 $C_nH_{2n+2\ 2y-x}Br_x$，其中 n 是 3 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1-2y，y 是环的数目，所述溴代烯烃具有通式 $C_nH_{2n-2w+2-x}Br_x$，其中 w 是碳-碳双键的数目，n 是 w+1 或更大，x 是 2n-2w+1 或更小，但至少是 1。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述至少一种溴代烃选自：溴乙烷(CH_3CH_2Br)、1-溴丙烷($CH_3CH_2CH_2Br$)、2-溴丙烷($CH_3CHBrCH_3$)、1-溴丁烷($CH_3CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴丁烷($CH_3CH_2CHBrCH_3$)、1-溴戊烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴戊烷($CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3$)、3-溴戊烷($CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$)、1-溴己烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$)、2-溴己烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CHBrCH_3$)、3-溴己烷($CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$)、1-溴-2-甲基丙烷($CH_3CH(CH_3)CH_2Br$)、2-溴-2-甲基丙烷($CH_3C(CH_3)BrCH_3$)、1-溴-2-甲基丁烷($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$)、1-溴-3-甲基丁烷($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$)、1-溴-2-甲基戊烷($CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2Br$)、1-溴-3-甲基戊烷($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2Br$)、1-溴-4-甲基戊烷($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2Br$)、1,1-二溴乙烷($CH_3CHBr_2$)、1,2-二溴乙烷($CH_2BrCH_2Br$)、1,1-二溴丙烷($CH_3CH_2CHBr_2$)、1,2-二溴丙烷($CH_3CHBrCH_2Br$)、1,3-二溴丙烷($CH_2BrCH_2CH_2Br$)、溴代环丙烷($C_3H_5Br$)、溴代环丁烷($C_4H_7Br$)、溴代环戊烷($C_5H_9Br$)、溴苯($C_6H_5Br$)、二溴苯($C_6H_4Br_2$)、溴甲苯($C_7H_7Br$)、3,3-二溴丙烯($CH_2{=}CHCHBr_2$)、溴乙烯($CH_2{=}CHBr$)、2-甲基-1,1,3-三溴丙烯($CBr_2{=}C(CH_3)CH_2Br$)、3-溴丙烯($CH_2{=}CHCH_2Br$)、2-溴丙烯($CH_2{=}CBrCH_3$)、1-溴丙烯($CHBr{=}CHCH_3$)、2,3-二溴丙烯($CH_2{=}CBrCH_2Br$)、2-甲基-1-溴丙烯($CHBr{=}C(CH_3)CH_3$)、4-溴-1,3-丁二烯($CH_2{=}CHCH{=}CHBr$)、3-溴-1,3-丁二烯($CH_2{=}CHCBr{=}CH_2$)、3-溴-2-甲基-1,3-丁二烯($CH_2{=}CH(CH_3)CBr{=}CH_2$)以及 3,4-二溴-2-甲基-1,3-丁二烯($CH_2{=}C(CH_3)CBr{=}CHBr$)及其异构体，而所述至少一种卤化碳选自 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷($CHCl_2CF_3$)、二氟氯甲烷($CHClF_2$)、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷($CHClFCF_3$)、1-氯-1,1-二氟乙烷(CH_3CClF_2)、三氟甲烷(CHF_3)、二氟甲烷(CH_2F_2)、1,1-二氟乙烷(CH_3CHF_2)、五氟乙烷(CHF_2CF_3)、1,1,1,2-四氟乙烷(CH_2FCF_3)、1,1,1,2,2-五氟丙烷($CF_3CF_2CH_3$)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷($CF_3CHFCHF_2$)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)、1,1,1,2,2,3,3-七氟丙烷($CF_3CF_2CF_2H$)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(CF_3CHFCF_3)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷($CF_3CH_2CH_2CF_3$)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷($CF_3CHFCHFCFCF_2CF_3$)、四氟甲烷(CF_4)、六氟乙烷(CF_3CF_3)、八氟丙烷($CF_3CF_2CF_3$)、十氟丁烷($CF_3CF_2CF_2CF_3$)、十二氟戊烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_3$)、

十四氟己烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$)、全氟甲基环己烷($C_6F_{11}CF_3$)、全氟二甲基环己烷($C_6F_{10}(CF_3)_2$)、全氟甲基萘烷($C_{10}F_{17}CF_3$)、全氟二甲醚(CF_3OCF_3)、全氟甲乙醚($CH_3CH_2OCF_3$)、全氟甲丙醚($CF_3OCF_2CF_2CF_3$)、全氟乙醚($CF_3CF_2OCF_2CF_3$)、甲基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$)、乙基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$)、双二氟甲基醚(CHF_2OCHF_2)、二氟甲基 2,2,2-三氟乙基醚($CF_3CH_2OCHF_2$)、二氟甲基 1,2,2,2-四氟乙基醚($CHF_2OCHFCF_3$)、甲基 1,1,2,2-四氟乙基醚($CH_3OCF_2CHF_2$)、甲基全氟丙基醚($CH_3OCF_2CF_2CF_3$)、甲基全氟异丙基醚($CH_3OCF(CF_3)_2$)、2,2,2-三氟乙基全氟乙基醚($CF_3CH_2OCF_2CF_3$)、甲基全氟乙基醚($CH_3OCF_2CF_3$)、全氟-1-丁烯($CF_2=CFCF_2CF_3$)、全氟-2-丁烯($CF_3CF=CFCF_3$)以及五氟氯苯(C_6F_5Cl)。

说　明　书

防火及防爆保护用溴代烃共混物

政府权利

本发明系根据与美国政府的合同进行的，因此，后者对其拥有一定的权利。

发明领域

本文描述并对其提出权利保护要求的发明，一般而言涉及灭火、抑爆、爆炸惰性化及起火惰性化用的化学剂，更具体地说，涉及具有灭火、抑爆及惰性化作用的溴代烷烃、溴代烯烃、溴代芳烃与含氟卤化碳的共混物，用以作为 halon 抑火及灭火或抑爆及防爆剂的替代物。鉴于对同温层臭氧的影响，halon 类的生产已被淘汰或限制。

发明背景及现有技术

被称之为卤化碳的一大类化合物由所有包含碳(C)与原子氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)和/或碘(I)中的一种或多种的分子组成。这 4 种元素--氟、氯、溴及碘--均系卤族元素的成员。按照最广义的定义，正如本文所采用的，卤化碳还可包含其他化学特征，如氢原子、碳-碳多键、芳环及醚键。卤代烷烃(haloalkane)是卤化碳的一个子类，碳与碳之间仅包含单键。卤代烯烃(haloalkene)包含连接碳原子的一个或多个双键。卤代芳烃(haloarene)包含以六碳苯环为基础的芳基。芳基在形式上包含交替排列的碳-碳单键和双键，然而实际上这些键处于“非定域”状态，以致碳-碳之间的键合程度高于单键键合，却又低于双键键合。不包含多键的化合物，如烷烃，被称之为是“饱和”的。烯烃和芳烃则谓之“不饱和”的。

某些卤代烷烃作为灭火剂的应用已为世人所知有多年了。盛有四氯化碳(CCl_4，亦称四氯甲烷)或甲基溴(CH_3Br，亦称溴甲烷)的灭火器早在 20 年代就应用于飞机上(Charles L. Ford，“Halon 1301 体系综述”，《卤化抑火剂》，Richard G. Gann 主编，ACS 论文集系列号 16，美国化学学会，华盛顿特区，1975)。数年使用下来，人们已认识到这类化合物的毒性，于是，转而采用毒性较小的物质，特别是溴氟烷烃以及与之密切相关的化合物取而代之。一项有关灭火剂用卤代烷烃

的重要研究系由Purdue(普渡)研究基金会受美国陆军委托于1947~1950年期间进行的(《灭火剂》，最终报告，普渡大学，1950。该项研究结果的概要可由Ford, op. cit. 查到。)。

术语“灭火”通常被用来表示将火完全熄灭；而“抑火”则通常用来指减轻火势或爆炸，不一定完全熄灭。这两个术语有时彼此通用。卤化碳的防火及防爆保护应用共有4大类。(1)在全面充斥式灭火和/或抑火应用中，将灭火剂排放到整个空间以达到足以熄灭或抑制当前火焰的浓度。这经常是，尽管并非总是，由自动系统完成的，该系统一旦感知到火情，随即排放灭火剂以在该空间充满气体或蒸发后的挥发性液体化学剂，使其浓度达到为将该空间所包围的火势抑制住或熄灭所需要的浓度。全面充斥的应用场合包括封闭的、可能有人的空间如计算机房的保护，以及专用的、通常是没有人的空间如飞机发动机舱及机动车引擎厢的保护。要指出的是，术语“全面充斥”不一定指灭火或抑爆剂沿着整个被保护空间均匀地分散。(2)喷射式应用，该灭火剂被直接施用到火焰上或着火区域中去。这种灭火通常是采用手动轮式或便携式灭火器完成的。第二种方法，我们将它挑出来放到喷射式应用这一类，采用一种“局域化”的系统，该系统通过一个或多个固定喷嘴朝火焰排放化学剂。局域化系统可采用手动或自动方式启动。(3)在抑爆中，排放抑爆剂旨在抑制已经引发的爆炸。在这种应用场合，通常使用术语“抑爆”，因为，爆炸一般为自我限制的。然而，使用这一术语并不一定意指爆炸不是用化学剂消除的。在这种应用中，通常由探测器探知因爆炸产生的不断膨胀的火球，于是，迅速排放化学剂以将爆炸抑制住。抑爆，主要但不是唯一地应用于军事用途。(4)在惰性化中，化学剂被排放到一个空间以预防爆炸或或燃烧的引发。通常采用与全面充斥灭火或抑爆所用相类似和相同的系统。在阿拉斯加的North Slope，惰性化被广泛用于保护石油生产设施以及其他可能出现可燃气体或爆炸性粉尘积聚的领域。通常是，先探测到危险条件(例如，危险浓度的可燃或爆炸性气体)的存在，随即排放化学剂以预防爆炸或起火，直至上述条件得到纠正。

如此说来，本公开涉及4种防火及抑爆应用场合：

1. 全面充斥灭火及抑火

2. 喷射灭火及抑火

3. 抑爆

4. 防爆及防火惰性化

杯形灯被普遍接受为用于测定化学剂的灭火及抑火效力的实验室测试装置。在这种方法中，将化学剂引入到一般从一杯点燃的液体燃料附近吹过的空气流中，然后测定将火焰熄灭所需气态化学剂的浓度。在此操作期间，先使任何常态为液体的化学剂转变为气体再混入到该空气流中，并吹过燃烧着的的液体燃料。这种杯形灯目前已获得如此广泛的接受，以致全国消防协会(NFPA)关于清洁化学剂灭火系统的标准 2001 规定，将该方法作为测定液态烃燃料(例如，汽油、己烷等；此类火灾被称之为“B 级火灾”)灭火所需浓度的基本操作程序。该标准规定，“B 级可燃液体灭火的最小设计浓度应为测定的熄灭浓度加上 20%的安全系数。熄灭浓度应由杯形灯试验决定.”。浓度一般表示为“体积百分数”。该数值与“气体体积百分数”相同，计算时，假定引入的全部化学剂已全部汽化(即，蒸发为气体了)。

目前，已广泛用于灭火(采用全面充斥或喷射)、抑爆、防爆惰性化及防火惰性化的卤化碳如表I所载。这些材料都是既包含溴，也包含氟的烷烃。为了避免使用复杂的化学名称，通常给它们(以及其他防火及防爆保护用卤化碳)指定一个“Halon 数字代号”。“Halon”在与数字代号连用时，通常首字母大写，当用来泛指防火及防爆保护用卤化碳时，则不采用大写。近年来，尤其是在管制文件中，术语“halon”越来越多地被用来指特定的、已广泛使用的表I中所载卤化碳化学剂，而这也正是本文中的用法。“CAS 数字代号”是美国化学学会化学文摘服务处为帮助区分化学化合物所指定的数字代号。Halon 1301 已被广泛应用于全面充斥灭火、抑爆及惰性化。由于沸点较高、毒性较大，Halon 1211 则大多用于喷射灭火。Halon 2402 已在东欧被大量用于全面充斥及喷射灭火，然而在世界其他地区则使用甚少。

表I. 防火及防爆保护用 Halon

名称	分子式	Halon 号	CAS 号	ODP
三氟溴甲烷	$CBrF_3$	1301	75-63-8	10
二氟氯溴甲烷	$CBrClF_2$	1211	353-59-3	3
1,2-二溴四氟乙烷	$CBrF_2CBrF_2$	2402	124-73-2	6

诸如 halon 之类的含溴化合物，据信，其作为灭火剂是通过包括作为持续燃烧必要条件的自由基链式反应中断在内的复杂化学反应来起作用的。就促使此种中断而言，溴比氯或氟要有效得多。事实上，毋庸置疑，氯，或特别是氟，对自由基反应的中断起着显著的作用。然而，halon 分子的含氟部分还可提供明显的冷却作用，并因而可能加强溴的灭火效果。halon 作为灭火剂之所以受欢迎，是由于它们效力大，由于它们不留残渣(即，它们是完全蒸发的液体或本来就是气体)，还由于它们对所施用的对象设备或设施没有损坏作用。

但是，近年来人们开始认识到，halon，由于能够导致同温层臭氧耗蚀，构成对环境的严重威胁。化合物耗蚀同温层臭氧的能力被称之为“臭氧耗蚀潜力”(ODP)。ODP 数值越大，表明对同温层臭氧耗蚀作用越强。报道的关于 halon 的 ODP 数据载于表I(《联邦注册》，第 58 卷，第 250 期，1991-12-30)。鉴于 ODP 是计算值，加之输入数据及采用的模型又各有不同，故而，也可见到其他数值的报道。halon 的 ODP 之所以比较高，有 2 个因素。(1)溴是同温层臭氧的强耗蚀剂，比氯对臭氧的破坏作用大得多。(2)氟能提高化合物的稳定性，减少在对流层中被去除并分解的化合物数量，从而使大部分排出的 halon 得以到达同温层并在该层中造成臭氧层的破坏。出于对同温层臭氧耗蚀的忧虑，于 1987 年制定并自那以后数次修改的蒙特利尔公约(一项国际条约)已要求，截止到 1993 年底，停止在美国及其他工业化国家生产 Halon 1301、Halon 1211 及 Halon 2402。

为找到防火及防爆保护用 halon 的替代物，已持续进行了大量的研究工作；然而，此项寻找 halon 替代物的探索迄未获得完全的成功(“正当寻找 halon 替代物的研究进入关键阶段的时刻，压力正在与日俱增”，《化学及化学工程消息》，1994-09-19，29 ~ 32 页)。一次，被作为 halon 替代物提出的一类候选化合物是溴氟烃(HBFC)，它仅包含氢、溴、氟及碳。例如，二氟溴甲烷 $CHBrF_2$ 是一种高效 HBFC 抑火剂，曾在不长的一段时间里作为 halon 替代物付诸商业化。然而目前在工业化国家，大多数 HBFC 的生产，如 halon 一样，已被禁止，原因是有显著的 ODP 效应。眼下，在积极倡导作为卤化碳替代物的此类化学剂中，没有一种含有溴。目前，主要的替代物是氯氟烃(HCFC)、氟代烃(HFC)以及全氟化碳(PFC 或 FC)。HCFC、HFC 及 PFC(FC)似乎主

要靠吸热起作用，这种机理对大多数灭火及防爆保护用途来说，比之据信由溴实现的，且据信作为 halon 的主要灭火机理的自由基链式反应中断机理，效果来得差．因此，HCFC、HFC 及 PFC(一类，我们称之为“第一代”halon 替代物的物质)，对大多数防火及防爆保护用途来说，效力显著逊于它们所要替代的 halon.

尽管溴，据信是为 halon 提供优异灭火能力的主要特征，然而，恰恰是这个特征，造成了这类化学剂表现出的同温层臭氧耗蚀的绝大部分(对于 Halon 1301 及 Halon 2402 来说，基本上是全部)．类似地，尽管 halon 分子的含氟部分可提供明显的冷却作用，从而加强了溴的抑火作用，但恰恰是化学剂的这部分，使分子变得稳定，从而使 halon 得以到达出现臭氧耗蚀的同温层。可见，是溴与氟二者的组合，在提供 halon 所表现出的出色灭火作用的同时，也造成严重的臭氧耗蚀。但是值得注意的是，正是溴与氟在同一分子中的组合，才导致严重的臭氧耗蚀作用。于是，我们便设想，应当可以使用两种或更多种物质的共混物，而其中没有一种在同一分子中既包含溴又包含氟，以便在发生火灾时既能够如同 halon 和如同 HBFC 那样产生含溴与含氟碎片以及溴与氟原子的混合物，同时又不会带来相关的环境影响和受到管制规定的限制．据此，我们设想出一种含溴成分与含氟成分的共混物，前者由一种或多种所含卤素只有溴的卤化碳组成，而后者由一种或多种所含卤素只有氟或者只有氟和氯的卤化碳组成．

我们首先构思作为含溴成分的组分的溴代烷烃(仅含有氢、溴和碳的化合物)．特别重要的是，这种化合物是否具有足以使之能够让环境所接受的低 ODP．这类溴代烷烃化学物质中最轻的一个，甲基溴，其 ODP 为 0.64，高得不可接受(《臭氧耗蚀的科学评估:1994》，报告号 37，国家海洋及大气管理局，国家航空及航天管理局，联合国环境计划署及世界气象组织，1995 年 2 月)，因此，出于对臭氧耗蚀的忧虑，正在对其施加日益严格的限制．然而，我们曾想到，含有比甲基溴更多氢原子和更多碳-碳键的溴代烷烃应具有较低的 ODP，并也许对环境无害．例如，不含氢原子的全氟化碳的大气层寿命，从不含碳-碳键的四氟化碳(CF_4)的 50,000 年，降到含 1 个碳-碳键的六氟乙烷(CF_3CF_3)的 10,000 年，进而降到含 2 个碳-碳键的八氟丙烷($CF_3CF_2CF_3$)的 2,600 年(《1995 年气候变化•气候变化的科学》，J.T.

Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A.Kattenberg 及 K. Maskell 等人编，气候变化政府间联合小组，剑桥大学出版社，剑桥，英国，1996)。迅速从大气中消失并因而大气层寿命较短的化合物将对同温层臭氧的影响较小。甲基溴是唯一对其ODP(或大气层寿命)有过报道的溴代烷烃。为了确定我们的想法是否正确，我们首先采用报道的羟基反应速率常数针对氢原子和碳-碳键数目递增的一系列烃类的大气层寿命进行了计算。结果载于表II。正如我们所料，大气层寿命随氢原子含量及碳键数目的增加而缩短。随后，我们用表II中的数值作图，获得了较为平滑的曲线(图 1)。令人惊奇并出乎意料的是，溴甲烷，这种唯一报道过其大气层寿命的溴代烷烃，其大气层寿命似乎位于该外推的曲线上。据此我们推断，具有一个溴原子的溴代烷烃将全部位于这条由简单烃获得的曲线上或其附近。譬如，1-溴丙烷，它是含有 7 个氢原子和 2 个碳-碳键的溴代烷烃，其预测的大气层寿命为约 30 天。我们从报道的有关 ODP 及大气层寿命的数据得出结论:就含溴化合物而言，大气层寿命每增加 10 年，其 ODP 增加约 2。据此，根据溴丙烷的预测寿命为约 1 个月，可预测出其 ODP 为约 0.017。含有 1 个溴原子的溴丁烷(如，1-溴丁烷 $CH_3CHBrCH_2CH_3$ 及 2-溴丁烷 $CH_3CHBrCH_2CH_3$)，它有 9 个氢原子和 3 个碳-碳键，预测的大气层寿命为约 7 天，ODP 值约 0.004。应当指出，大气层寿命也可能随溴原子数目的增加而缩短，这是由太阳辐射引起的光化分解--另一种，但是通常速度较慢的大气消除过程--造成的。于是，我们的研究表明，甲基溴具有“反常”高的 ODP，而包含氢原子和/或碳-碳键较多的溴代烷烃应当是为环境所接受的，同时包含多个溴原子的此类分子也可能被接受。

表II. 烷烃的对流层羟基速率常数及由此算出的寿命

IUPA*名称	分子式	氢原子数	大气层寿命，天
甲烷	CH_4	4	154
乙烷	C_2H_6	6	46.5
丙烷	C_3H_8	8	9.49
正丁烷	C_4H_{10}	10	4.67

*国际理论及应用化学联合会

为了确定我们想法对作为灭火剂是否有效，我们试验了 2 种共混物，由 1-溴丙烷($CH_2BrCH_2CH_3$，分别占 10 wt%和 25 wt%)作为含溴成分，与一种氢氟聚醚作为含氟成分，共同组成．该氢氟聚醚是一种混合物，由不同分子量、含醚键(C-O-C)和氢及氟取代原子的物质组成．对这些物质采用杯形灯装置和正庚烷(C_7H_{16})燃料进行了试验。每种物质测定 5 次，平均杯形灯灭火浓度(连同平均偏差)：对 25%共混物，为 3.18±0.05 体积%(空气中)；对 10%共混物，为 3.11±0.04 体积%(空气中)；对氢氟聚醚本身，为 5.23±0.10 体积%(空气中)；对 1-溴丙烷本身，为 4.63±0.23 体积%(空气中)。灭火需要的空气中体积百分数越低，表明性能越好．对此结果感到惊奇有 3 个原因。第一，共混物优于单独用 2 种成分中任何一种．虽然我们事先也曾希望如此，但是改善的幅度却是始料未及的。这 2 种共混物的平均灭火浓度比氢氟聚醚本身的灭火浓度低大约 40%；比用 1-溴丙烷本身获得的灭火浓度低大约 32%。第二，共混物所表现出的灭火浓度非常接近从对 Halon 1301 和 Halon 1211 所做的另一项研究所获浓度(分别为约 2.9 和 3.2%)。这完全是出乎意料的，因为，业已证明要找到灭火浓度低到如 halon 那样程度的 halon 候选替代物是极端困难的。事实上，这样的杯形灯灭火浓度优于任何一种目前正付诸商业化的灭火剂的浓度(《NFPA 清洁化学剂灭火体系 2001 标准》，1996 年版，全国消防协会，1，Batterymarch Park，Quincy，马萨诸赛州，1996)。第三，尽管差异很小且位于数据散布范围之内，但含有 10%1-溴丙烷共混物似乎比含有 25%1-溴丙烷的共混物的效力稍大．本来会预计，随着溴浓度的增加，性能应有所改善．

现场试验也表明，降低 1-溴丙烷含量可产生改进的效果。譬如，在一次喷射试验中，25%1-溴丙烷与 75%氢氟聚醚的共混物需要 0.29 磅/秒的流率将 2.25 平方英尺庚烷火焰熄灭，而 10%1-溴丙烷与 90%氢氟聚醚的共混物只需 0.17 磅/秒的流率．在上述试验中，灭火流率低意味着性能的改善．用氢氟聚醚本身，灭火需要的流率为 0.38 磅/秒。同样，共混物的效力以及 10%1-溴丙烷与 25%1-溴丙烷共混物之间的差异，再次令人吃惊和完全出乎意料。

鉴于这种出乎意料好的结果，我们又进行了寻找就仅由溴、氢和碳组成的这一意义上与上述溴代烷烃相似的其他类化合物的工作．溴

代烯烃和溴代芳烃满足上述要求，而且大气层寿命和 ODP 数值比溴代烷烃的还要低。这 2 类不饱和化合物中多键的存在为从大气中消除提供了附加的反应途径。譬如，溴代烯烃和溴代芳烃不大可能受到管制。据此，我们想到，溴代烯烃和溴代芳烃也可以用于所构想的共混物的含溴成分中。曾有人建议就某些含氟的溴代烯烃作为抑火剂的课题展开研究(W.M.Pitts, M.R.Nyden, R.G. Gann, W.G.Mallard 及 W.Tsang,《为开展寻找 halon 替代物探索的化学品清单的制定》, NIST 技术备忘录 1279, 空军工程及服务实验室, Tyndall 空军基地, 佛罗里达, 全国标准与技术研究所, Gaithersburg, 马里兰, 1990 年 8 月)。非掺混的含氟溴代烯烃和非掺混的含氟溴代芳烃已被提出作为灭火剂 (R.E.Tapscott, G.D.Brabson,G.W.Gobeli, E.W.Heinonen, J.A.Kaizerman, J.L.Lifke 及 R.A.Patterson, "关于高级 halon 替代物的研究",《国际臭氧保护技术会议大会论文集》, 华盛顿特区, 651－658 页, 1996-10-21～23; M.L.Robin, "卤化抑火剂",《halon 的代用，技术与科学》, ACS 论文集序列号 611, Miziolek, A.W.及 Tsang W.编, 美国化学学会, 华盛顿特区, 9, 第 85－98 页, 1995), 并报道了某些氟化溴代烯烃的杯形灯火焰灭火浓度(Tapscott, R.E.及 Mather,J.D.,《对流层可降解全面充斥灭火剂的开发, 阶段II:初步筛选》, NMERI 96/22/30930, 高级灭火剂工作组, 1997 年 7 月)。但是，在该项技术中没有提出任何作为抑火剂的不含氟的烯烃或芳烃，也未提出任何此类化合物的共混物，很可能由于至今还认为，氟需要与溴同处一种化合物中方能获得可工作的抑火剂。

虽然将含氟成分加入到到达火焰的共混物中的初衷是要在共混物中加入氟以模仿 halon 及 HBFC 的作用，但是还带来一些附带的好处。例如，不可燃或低可燃含氟成分的使用允许在含溴成分中使用常态为可燃的组分。而且，具有适当物理性能的含氟成分可为沸点非常高或非常低的含溴物质提供排出及分散方面的改善。化合物的沸点若非常高可能无法有效地分散以充满空间，而若沸点非常低，则又可能在喷射用途中无法顺利地排出。另外，合适的含氟成分还可通过将含溴物质稀释，起到减少可能与某些溴代烃有关的毒理学危害的作用。我们的工作还表明，某些共混物所具备的灭火及抑火能力要大于根据

各单独成分的固有抑火能力所做的预测结果，一种我们称之为“协同效应”的现象。

因此，本发明的目的是提供高效灭火、抑火、抑爆以及爆炸及起火惰性化的、包含2种成分的共混物。

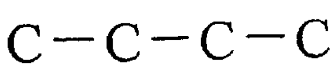
发明概述

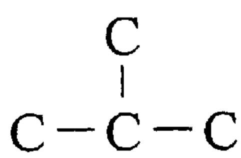
上述目的可通过提供一种含溴成分及一种含氟成分来实现，该含溴成分由一种或多种溴代烃，特别是溴代烷烃、溴代烯烃及溴代芳烃构成，含氟成分由一种或多种不含溴，也不含碘的含氟卤化碳构成。

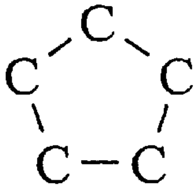
因此，本发明提供溴代烃(特别是溴代烷烃、溴代烯烃及溴代芳烃)与总是包含氟，某些情况下还包含氯(但不含溴或碘)的卤化碳的共混物，用作灭火及抑火剂(在全面充斥或喷射用途中)、抑爆剂以及爆炸及起火惰性化剂。注意，在本申请中，“共混物”与“混合物”彼此通用。

特别是，该共混物可配置在例如压力排放系统中并经调节排放到一定的区域，例如在该区域提供1~15%，优选3~10%气体体积的平均最终浓度以便熄灭或抑制该区域的火焰。为了达到抑爆的目的，要求1~40%，优选5~20%的气体体积，而为了防止火焰或爆炸的发生，需要1~30%，优选3~12%的气体体积。

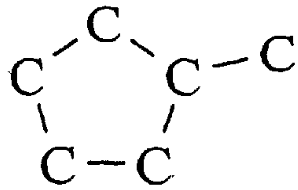
本申请中所使用的术语溴代烷烃，是任何包含连接在不含双键的线型、支链或环状碳链，或者此类链的组合上的一个或多个溴原子及一个或多个氢原子的化合物。此类链的例子表示在下面。特别应排除的是单碳化合物溴甲烷，CH_3Br，因为它已知会引起对环境的担忧，以及二溴甲烷(CH_2Br_2)和三溴甲烷($CHBr_3$)，它们都不包含碳-碳键，且据预测具有足够长的大气层寿命，致使它们将具有不可接受的ODP。


线型


支链



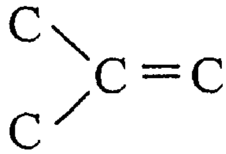
环状



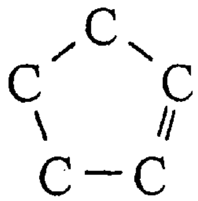
组合

本申请中所使用的术语溴代烯烃，是任何包含连接在含有一个或多个双键的线型、支链或环状碳链，或者此类链的组合上的一个或多个溴原子及一个或多个氢原子的化合物。此类链的例子如下面结构式所示。

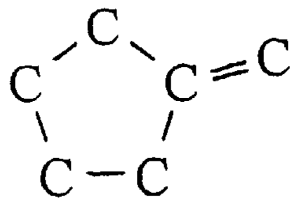
线型



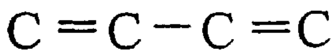
支链



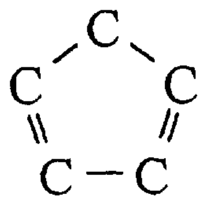
环状



组合



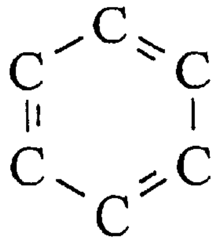
带有2个双键的线型



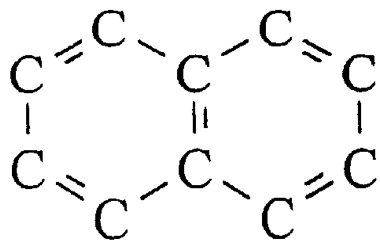
带有2个双键的环状

本申请中所使用的术语溴代芳烃，在其包含一个或多个碳原子芳环的分子中包含溴和氢。最常见的溴代芳烃是六碳苯环，它在形式上包含交替排列的单键和双键。实际上，该双键是离域的，以致每一个键都相当于 1.5 个键。多个环还可连接起来形成另外的芳族化合物，且也可以包含烷基。烷基是仅包含碳和氢原子的基团，如甲基($-CH_3$)、乙基($-CH_2CH_3$)、正丙基($-CH_2CH_2CH_3$)、异丙基($-CH(CH_3)_2$)以及环丁基

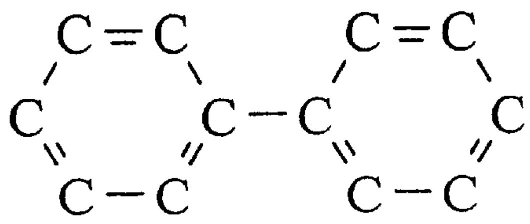
$(-C_4H_7)$。溴原子可直接连接到芳环、烷基取代基或二者的组合上。芳烃中的碳链的例子，若不表示出溴或氢取代基，可由以下结构式表示。



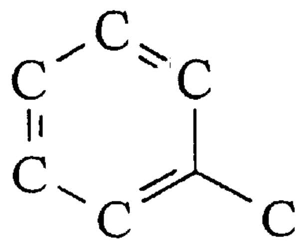
苯环



2个稠合的苯环
（萘环体系）



二联苯环
（联苯环体系）



烷基取代的苯环

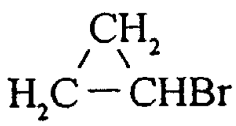
溴代烷烃

溴代烷烃，仅作为例子，包括线型及支链单溴化合物，如 CH_3CH_2Br，$CH_3CH_2CH_2Br$，$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$，$CH_3CHBrCH_3$，$CH_3CH(CH_3)CH_2Br$，以及概括地说，具有通式 $C_nH_{2n+1}Br$ 的化合物，其中 n 是 2 或更大。本文还公开线型及支链二溴化合物，如 CH_3CHBr_2、CH_2BrCH_2Br、$CH_3CH_2CHBr_2$、$CH_3CHBrCH_2Br$、$CH_3CBr(CH_3)CH_2Br$ 以及概括地说，通式 $C_nH_{2n}Br_2$ 的化合物，其中 n 是 2 或更大。概括地说，本文所公开的所有线型及支链溴代烷烃的分子式的通式形式是 $C_nH_{2n+2-x}Br_x$，其中 n 是 2 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1。在表III中，开列了某些线型及支链溴代烷烃的清单。

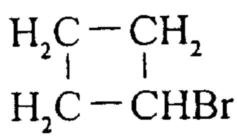
表III. 选出的线型及支链溴代烷烃

分子式	名称
$CH_3CH_2CH_2Br$	1-溴丙烷
$CH_3CHBrCH_3$	2-溴丙烷
$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	1-溴丁烷
$CH_3CH_2CHBrCH_3$	2-溴丁烷
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	1-溴戊烷
$CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3$	2-溴戊烷
$CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$	3-溴戊烷
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	1-溴已烷
$CH_3CH_2CH_2CH_2CHBrCH_3$	2-溴已烷
$CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$	3-溴已烷
$CH_3CH(CH_3)CH_2Br$	1-溴－2－甲基丙烷
$CH_3C(CH_3)BrCH_3$	2-溴－2－甲基丙烷
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$	1-溴－2－甲基丁烷
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$	1-溴－3－甲基丁烷
$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2Br$	1-溴－2－甲基戊烷
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2Br$	1-溴－3－甲基戊烷
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2Br$	1-溴－4－甲基戊烷
CH_3CHBr_2	1,1-二溴乙烷
CH_2BrCH_2Br	1,2-二溴乙烷
$CH_3CH_2CHBr_2$	1,1-三溴丙烷
$CH_3CHBrCH_2Br$	1,2-三溴丙烷
$CH_2BrCH_2CH_2Br$	1,3-三溴丙烷

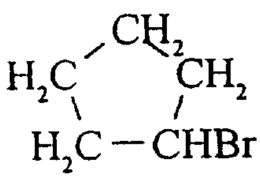
溴代烷烃还包括环状化合物，即它们包含碳原子环。此类溴代烷烃包括：环状单溴化合物，如 C_3H_5Br，C_4H_7Br，C_5H_9Br，$C_6H_{11}Br$ 以及概括地说，具有通式 $C_nH_{2n-1}Br$ 的环状化合物；环状二溴化合物，如 $C_3H_4Br_2$ $C_4H_6Br_2$，$C_5H_8Br_2$，$C_6H_{10}Br_2$ 以及概括地说，具有通式 $C_nH_{2n-2}Br_2$ 的环状化合物；以及更高程度溴取代的环状溴化碳。环状溴代烃也可包含多个环。譬如，包含 2 个连接起来的四元环的二溴环状溴代烷烃的分子式将是 $C_8H_{12}Br_2$。本文所公开的所有环状烷烃的通式是 $C_nH_{2n+2-2y-x}Br_x$，其中 n 是 3 或更大，x 至少是 1，但不大于 2n+1-2y，而 y 是环的数目．一般而言，包含多于一个溴原子的溴代烷烃可以一种以上的异构形式存在。环状溴代烷烃的范例结构表示如下。



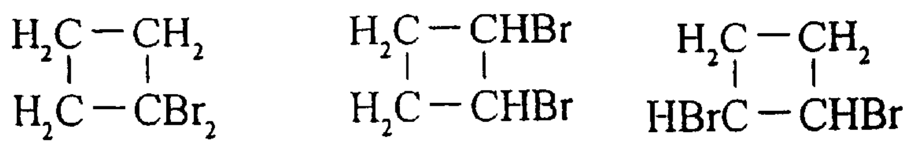
C_3H_5Br



C_4H_7Br

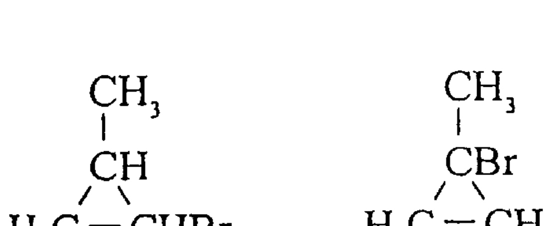


C_5H_9Br

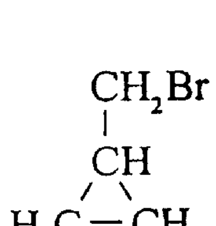


$C_4H_6Br_2$（3种可能的异构体）

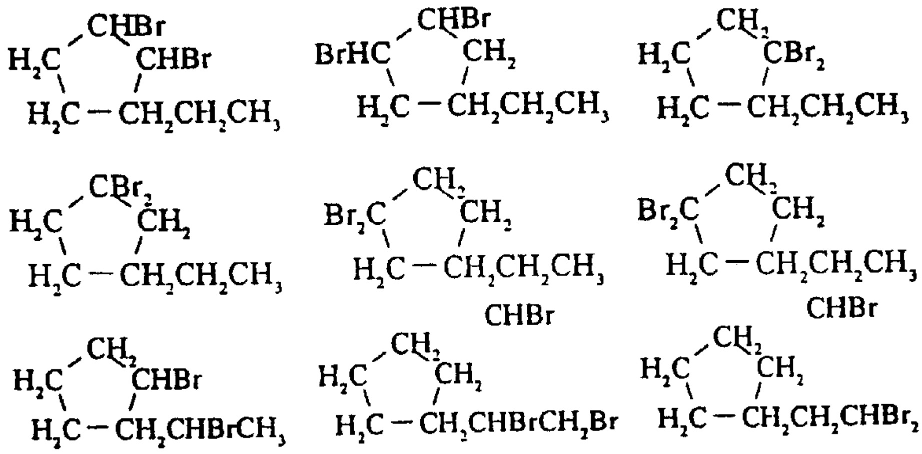
溴代烷烃还包括带有烷基取代基的环状化合物，如下面所示。



$C_3H_4Br(CH_3)$（2种可能的异构体）



$C_3H_5(CH_2Br)$



$C_7H_{13}Br_2$（多种可能的异构体）

溴代烯烃

溴代烯烃包括含有一个碳-碳双键、一个或多个氢原子以及一个或多个溴原子的线型及支链化合物．例子是，CH_2=CHBr，CH_2=$CHCH_2Br$，CH_2CBrCH_3，CHBr=$CHCH_3$，CH_2=$CBrCH_2Br$，CHBr=C(CH_3)CH_3，CH_2=$CHCHBr_2$)，CBr_2=C(CH_3)CH_2Br，以及概括地说，通式为 $C_nH_{2n-x}Br_x$ 的溴代烯烃，其中 n 是 2 或更大，x 是 2n-1 或更小，但不小于 1。它们还包括含 2 个碳-碳双键及一个或多个溴原子的线型及支链化合物，CH_2=CHCH=CHBr，CH_2=CHCBr=CH_2，CH_2=C(CH_3)CBr=CH_2，CH_2=C(CH_3)CBr-CHBr 以及概括地说，通式为 $C_nH_{2n-2-x}Br_x$ 的溴代烯烃，其中 n 是 3 或更大，x 是 2n-1 或更小，但不小于 1．因此，概括地说，它们包括所有含一个或多个碳-碳双键并具有通式 $C_nH_{2n-2w+2-x}Br_x$ 的线型及支链溴代烯烃，其中 w 是碳-碳双键的数目，n 是 w+1 或更大，x 是 2n-2w+1 或更小，但不小于 1．

溴代芳烃

溴代芳烃，仅作为例子包括：单溴代化合物，溴苯(C_6H_5Br)、溴萘($C_{10}H_7Br$，2 种异构体)以及溴代联苯(C_6H_5-C_6H_4Br，3 种异构体)；以及二溴代化合物，二溴苯($C_6H_4Br_2$，3 种异构体)、二溴萘($C_{10}H_6Br_2$，6 种异构体)及溴联苯(C_6H_5-$C_6H_3Br_2$，6 种异构体，及 C_6H_4Br-C_6H_4Br，6 种异构体)；以及含一个或多个氢原子及 3 个或更多个溴原子的溴化芳烃。

含氟成分

含氟成分加入到含溴成分中，形成该化学剂共混物．加入含氟成分的目的是生成一种在火焰中模拟 halon 及 HBFC 的灭火剂．含氟成分还有助于灭火剂的分散，改善其物理性质，减少毒性或提供其他好

处。该含氟成分可由任何含氟或者含氟和氯，但不含任何其他卤素的有机化合物组成。含氟成分与溴代烷烃、溴代烯烃和/或溴代芳烃的共混物可以是共沸物，即在蒸发时组成不变，或者是非共沸物(zeotrope)，它们在蒸发时组成发生变化(挥发性大的组分趋于优先蒸发)。蒸发期间组成仅略有变化的混合物有时被称作“准共沸物”。在某些情况下，共沸物及准共沸物具有一定的优点。本申请涵盖的混合物包括共沸物、准共沸物及非共沸物。

该含氟成分由非溴化的卤化碳组成。该卤化碳可以是诸如氯氟烃、氟代烃、全氟化碳、全氟醚、氢氟醚、氢氟聚醚及卤化芳烃等物质。这里，除芳烃之外，我们采用这些术语来涵盖饱和及不饱和烃。芳烃总是不饱和的。氯氟烃(HCFC)是仅包含氢、氯、氟及碳的化学物质。可以加入到含氟成分中去的 HCFC 的例子是 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷($CHCl_2CF_3$)、二氟氯甲烷($CHClF_2$)、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷($CHClFCF_3$)及 1-氯-1,1-二氟乙烷(CH_3CClF_2)。氟代烃(HFC)是仅包含氢、氟及碳的化学物质。可加入到含氟成分中去的候选 HFC 的例子是，三氟甲烷(CHF_3)、二氟甲烷(CH_2F_2)、1,1-二氟乙烷(CH_3CHF_2)、五氟乙烷(CHF_2CF_3)、1,1,1,2-四氟乙烷(CH_2FCF_3)、1,1,1,2,2-五氟丙烷($CF_3CF_2CH_3$)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷($CF_3CHFCHF_2$)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)、1,1,1,2,2,3,3-七氟丙烷($CF_3CF_2CF_2H$)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(CF_3CHFCF_3)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷($CF_2CH_2CH_2CF_3$)以及 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷($CF_3CHFCHFCF_2CF_3$)。全氟化碳仅包含氟和碳。饱和 PFC(全氟化碳)的特征是毒性非常低。可加入到该含氟成分中去的饱和全氟化碳的例子是四氟甲烷(CF_4)、六氟乙烷(CF_3CF_3)、八氟丙烷($CF_3CF_2CF_3$)、十氟丁烷($CF_3CF_2CF_2CF_3$)、十二氟戊烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_3$)、十四氟己烷($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$)、全氟甲基环己烷($C_6F_{11}CF_3$)、全氟二甲基环己烷($C_6F_{10}(CF_3)_2$)以及全氟甲基萘烷($C_{10}F_{17}CF_3$)。可加入到含氟成分中去的不饱和全氟化碳的例子是全氟-1-丁烯($CF_2{=}CFCF_2CF_3$)及全氟-2-丁烯($CF_3CF{=}CFCF_3$)。全氟醚是仅包含碳、氧及氟并具有醚键(C-O-C)的化合物。例子是全氟二甲醚(CF_3OCF_3)、全氟甲乙醚($CF_3CF_2OCF_3$)、全氟甲丙醚($CF_2OCF_2CF_2CF_3$)以及全氟乙醚($CF_3CF_2OCF_2CF_3$)。氢氟醚包含醚键及元素氢、氟、碳及氧。例子是甲基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$)、

乙基全氟丁基醚($CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$)、双二氟甲基醚(CHF_2OCHF_2)、二氟甲基2,2,2-三氟乙基醚(CHF_2OCHF_2)、二氟甲基1,2,2,2-四氟乙基醚($CHF_2OCHFCF_3$)、甲基1,1,2,2-四氟乙基醚($CH_3OCF_2CHF_2$)、甲基全氟丙基醚($CH_3OCF_2CF_2CF_3$)、甲基全氟异丙基醚($CH_3OCF(CF_3)_2$)、2,2,2-三氟乙基全氟乙基醚($CF_3CH_2OCF_2CF_3$)及甲基全氟乙基醚($CH_3OCF_2CF_3$)．氢氟聚醚是包含醚键以及元素氢、氟、碳及氧的聚合物液体。卤化芳烃包含一个或多个六元苯环．例子是五氟氯苯(C_6F_5Cl)。

具体实施方案描述

本发明的上述及其他方面在研读了以下实例之后将变得更为清楚。

前面已经指出，本发明公开一种由含溴成分与含氟成分组成的化学剂在如下4种用途中的应用:采用全面充斥施加的灭火或抑火、采用喷射施加的灭火或者抑火、抑爆以及防火与防爆惰性化．该含溴成分由选自溴代烷烃、溴代烯烃及溴代芳烃中的一种或多种溴代烃组成。该含氟成分由一种或多种非溴化的含氟卤化碳组成，其中也不含碘。下面的实例说明按照本发明的防火及防爆保护．

实例1

向在杯形灯装置中流动的空气流中，引入25 wt%1-溴丙烷($CH_2BrCH_2CH_3$)与75 wt%氢氟聚醚的混合物，其流量足以使空气流中的该共混物浓度提高到3.18%(化学剂气体体积)，其中灯装置内包括一杯点燃的正庚烷燃料．进行第二项试验，采用10 wt%1-溴丙烷与90 wt%氢氟聚醚的混合物，其流量足以使空气流中的该共混物浓度提高到3.11%(化学剂气体体积)。2种混合物均将火焰熄灭了。由该共混物在空气中表现出的上述灭火浓度，低于在相同条件下Halon 1211在空气中的灭火浓度(3.2%)，仅稍微高于Halon 1301在空气中的灭火浓度(2.9%)。第三项试验是采用100%1-溴丙烷进行的，其流量足以使空气流中的该化学剂浓度提高到4.63%(气体体积)。这样，用1-溴丙烷本身来灭火，就需要比第一项试验中的共混物的浓度高出46%，比第二项试验中的共混物浓度高出49%，从而显示了由于加入含氟成分所达到的改进。

实例2

向在杯形灯装置中流动的空气流中，引入 11.5 wt%2,3-二溴戊烷($CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3$)与 88.5 wt% 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)的混合物，其流量足以使空气流中的该共混物浓度提高到 3.66%(化学剂气体体积)，其中灯装置内包括一杯点燃的正庚烷燃料。该混合物将火焰熄灭了。该共混物的灭火浓度，比在相同情况下，单独用 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)所获得的平均(7 次测定)灭火浓度 6.72%(化学剂气体体积)低 46%，从而显示了由于加入含氟成分所达到的改进。

实例 3

向在杯形灯装置中流动的空气流中，引入 11.4 wt%2,3-二溴丁烷($CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3$)与 88.6 wt% 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)的混合物，其流量足以使空气流中的该共混物浓度提高到 4.64%(化学剂气体体积)，其中灯装置内包括一杯点燃的正庚烷燃料。该混合物将火焰熄灭了。用该共混物灭火所需在空气中的浓度，比单独用 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)所获得的平均(7 次测定)灭火浓度 6.72%(气体体积)低 31%。

实例 4

向盛有点燃的正庚烷燃料的 2.25 平方英尺盘状器皿上，以 0.29 磅每秒的流率喷射一股 25 wt%1-溴丙烷($CH_2BrCH_2CH_3$)与 75 wt%氢氟聚醚的混合物物流。火焰在 2.6 秒钟之内被熄灭。在第二项试验中，采用相同的装置，以 0.17 磅每秒的流率喷射 10 wt%1-溴丙烷与 90 wt%氢氟聚醚的混合物物流。火焰在 6 秒钟之内被熄灭。

实例 5

向盛有点燃的正庚烷燃料的 2.25 平方英尺盘状器皿上，以 0.18 磅每秒的流率喷射一股 25 wt%1-溴丙烷($CH_2BrCH_2CH_3$)与 75 wt%氟代烃 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($CF_3CH_2CF_3$)的混合物物流。火焰在 4.1 秒钟之内被熄灭。

实例 6

一通风良好的 79.6 立方英尺试验舱，内放有直径 8 英寸盛有 1 英寸深点燃的庚烷的盘状器皿。向试验舱内充入 1.51 磅 15 wt%1-溴丙烷($CH_2BrCH_2CH_3$)与 85 wt%商业化灭火剂 NAF S-III的共混物，该商业化灭火剂由 3 种 HCFC--二氟氯甲烷($CHClF_2$)、2-氯-1,1,1,2-四氟

乙烷($CHClFCF_3$)及 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷($CHCl_2CF_3$)--组成。火焰在 5 秒钟之内熄灭。

实例 7

在用于对气溶胶罐(头)灌注烃类喷射剂的加工设施内发生了爆炸，一旦探测到膨胀的火球，便自动排放一种 20 wt%3,3-二溴丙烷($CH_2=CHCHBr_2$)与 80 wt%十氟丁烷($CF_3CF_2CF_2CF_3$)的共混物，于是爆炸就得到抑制。

实例 8

在石油加工设施内的一封闭房间内，一旦探测到不安全的甲烷浓度，便排放出一种 10 wt%1,1-二溴乙烷($CHBr_2CH_3$)与 90 wt%全氟-1-丁烯($CF_2=CFCF_2CF_3$)的共混物，于是该区域就变为惰性的，从而防止了在对不安全甲烷浓度条件进行纠正期间发生爆炸或火灾的可能。

上面，对本发明做了描述并就某些优选实施方案做了举例说明。但是，应当理解，其各种各样的修改、变换及替代方案对于本领域一般技术人员都会是显而易见的，而且这样的修改、变换及替代方案均可在不偏离本发明精神实质的前提下制定出来。因此，本发明理所当然地从任何意义上均不局限于说明书及实例所公开的内容，而是将任何修改内容涵盖在其附属的权利要求范围之内。

说 明 书 附 图

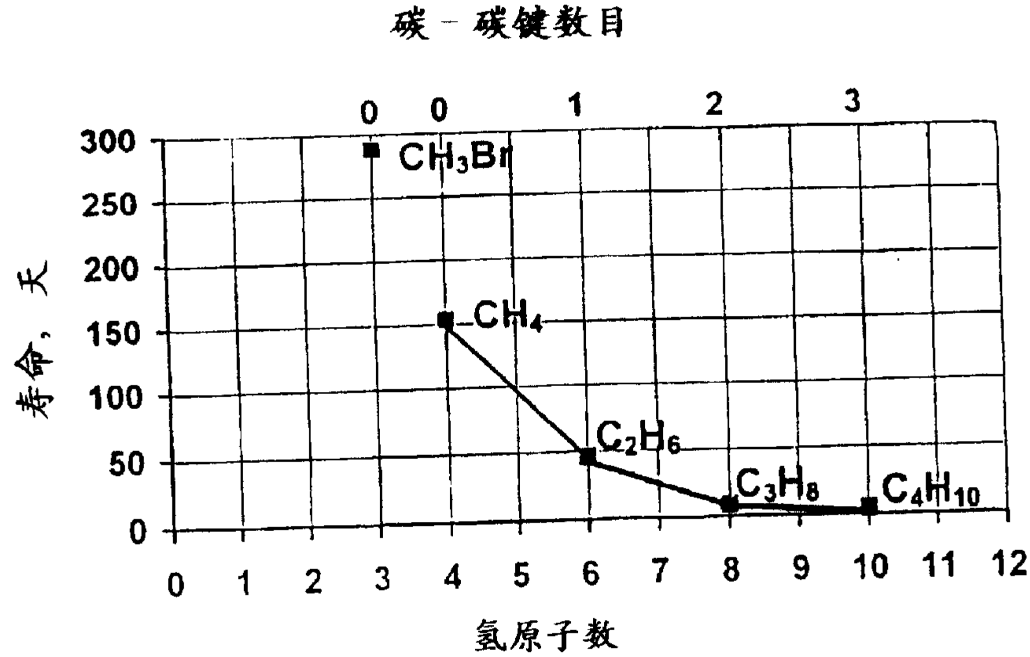


图 1 大气层寿命随氢原子数的变化