(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

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

(11) 공개번호 특1998-701574
(43) 공개일자 1998년05월15일

(21) 출원번호 특1997-704966
(22) 출원일자 1997년07월19일
번역문제출일자 1997년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US 96/000425 (87) 국제공개번호 WO 96/022129
(86) 국제출원출원일자 1996년01월11일 (87) 국제공개일자 1996년07월25일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드
국내특허 : 캐나다 중국 일본 대한민국
(30) 우선권주장 8/375817 1995년01월20일 미국(US)
8/573190 1995년12월15일 미국(US)
(71) 출원인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩츄어링 컴패니 워렌 리처드 보비
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스 박스 33427,3엠 센터
(72) 발명자 리처드 엠. 플린
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427
스코트 디. 토마스
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427
(74) 대리인 이상섭, 나영환

심사청구 : 없음

(54) 소화 방법 및 조성물(FIRE EXTINGUISHING PROCESS AND COMPOSITION)

요약

본 발명은 비등점이 약 0℃ 내지 약 150℃ 범위이고, 퍼플루오르화된 부분에 하나 이상의 추가의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유하는, 하나 이상의 모노알콕시-치환 또는 디알콕시-치환된 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로시클로알칸, 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알칸 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸 화합물을 포함하는 비-가연성 소화용 조성물을 화재 또는 화염에 도입시키는 (예를 들면 유출 또는 분출에 의해) 단계를 포함하여, 화염을 억제 또는 소화시키는 방법에 관한 것이다. 상기 화합물은 우수한 소화 성능을 제공함과 동시에 환경면에서도 허용가능하다.

명세서

기술분야

본 발명은 하나 이상의 부분적으로 플루오르화된 화합물을 포함하는 소화용(fire extinguishing) 조성물, 및 상기 조성물을 사용하여 화염을 소화, 억제 또는 방지하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

여러 가지 다양한 소화 작용제 및 소화 방법이 공지되어 있으며, 그러한 작용제 및 방법은 화재의 규모와 위치, 관련된 가연성 물질의 유형 등에 따라서 특정한 화재에 대해 선택될 수 있다. 고정된 폐쇄공간(예를 들면 컴퓨터실, 저장실, 원격통신 교환 기어실, 도서관, 서류 보관소, 석유 파이프라인 펌프수송 장소등)에 있어서, 할로겐화 탄화수소 소화 작용제가 종래 사용되고 있다. 이러한 작용제는 효과적일 뿐만 아니라, 물과는 달리 청결(clean) 소화 작용제로서 기능하여 그러한 공간 또는 그 내용물에 대해 거의 손상을 입히지 않는다.

가장 흔하게 사용되는 할로겐화 탄화수소 소화 작용제는 브롬-함유 화합물, 예를 들면 브로모트리플루오로메탄(CF_3Br, Halon 1301) 및 브로모클로로디플루오로메탄(CF_2ClBr, Halon 1211)이다. 이와 같은 브롬-함유 할로카본은 소화에 있어 매우 유효하며, 휴대형 장치로부터, 또는 화재 감지기에 의해 작동되는 자동 실내 유출 시스템으로부터 사용될 수 있다. 그러나, 이 화합물은 오존 고갈과 관련되어 있다. 몬트리올 프로토콜 및 그에 부수하는 보정서는, Halon 1211 및 1301 의 생산을 중단할 것을 규정하고 있다(참조예: P.S.쥐러, Looming Ban on Production of CFCs, Halons Spurs Switch to Substitutes, Chemical Engineering News, 제 12 면, 1993 년 11 월 15 일).

따라서, 당분야에서는 통용되는 브롬-함유 소화 작용제를 대체 또는 대신할만한 작용제가 요구되고 있다. 이러한 대용물은 오존 고갈 가능성이 낮아야 하고; 화재 또는 화염, 예를 들면 A 급(쓰레기, 목재

또는 종이), B 급(가연성 액체 또는 유지), 및/또는 C 급(전기 장치) 화재를 소화, 억제 또는 방지할 수 있는 능력을 가져야 하며; 청결한 소화 작용제가 되어야 한다. 즉, 전기 전도성이 없어야 하고 휘발성 또는 기체상이어야 하며 잔류물을 남기지 않아야 한다. 이러한 대용물은 또한 독성이 낮아야 하고, 공기중에서 가연성 혼합물을 형성하지 않고, 소화 용도에 사용하는 것에 대하여 허용가능한 열 및 화학적 안정성을 가져야 하며, 대기중에서 짧은 수명을 갖고 지구 온난화 포텐셜이 낮아야 한다.

여러 가지 다양한 플루오르화 탄화수소가 소화 작용제로서 제안된 바 있다. 예를 들면 미국 특허 제 5,040,609 호 및 5,115,868 호(두게티 등)은 CHF_3 를 함유하는 조성물을 사용하여 화염을 소화, 방지 및 억제하는 방법을 개시하고 있다.

미국 특허 제 5,084,190 호(페르난데즈)는 하나 이상의 플루오로-치환된 프로판을 함유하는 조성물을 사용하여 화염을 소화, 방지 및 억제하는 방법을 개시하고 있다.

미국 특허 제 5,117,917 호(로빈 등)은 완전히 플루오르화된 포화 C_2, C_3 및 C_4 화합물을 소화 용도에 사용하는 방법을 개시하고 있다.

미국 특허 제 5,124,053 호(이쿠보 등)은 고도로 플루오르화된 포화 C_2 및 C_3 히드로플루오로카본을 소화 작용제로서 사용하는 방법을 개시하고 있다.

미국 특허 제 5,250,200 호(살렛)에는 소화 유효량의 본질적으로 제로 ODP 히드로플루오로알칸 화합물(테트라플루오로에탄 또는 펜타플루오로에탄 이외의 것)으로 타오르는 화염 또는 화재를 처리하는 것을 포함하는 환경상 안전한 화재 대항 기법이 개시되어 있다.

부분적으로 플루오르화된 에테르가 클로로플루오로카본의 대용물로서 제안된 바 있다(참조예: 야마시타 등, International Conference on CFC and BFC(Halons), 중국, 샹하이, 1994 년 8 월 7-10 일, 제 55-58 면)

프랑스 특허 공보 제 2,287,432 호(소시에떼 나쇼날 데 푸드르 에 엑스플로시프)는 신규한 부분-플루오르화된 에테르 및 그 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 화합물은 최면제 및 마취제로서; 열안정성이 있고 내화성이 있거나 자체-윤활성이 있는 중합체를 제조하기 위한 단량체로서; 그리고 광-위생 및 광-의약 분야에 유용한 것으로 알려져 있다.

독일 특허 공보 제 1,294,949 호(파르베르크 훽스트 아게)는 퍼플루오로알킬 에테르를 제조하는 기법을 개시하고 있으며, 이 화합물은 마취약으로서, 그리고 마취약 및 중합체 제조용 중간체로서 유용한 것으로 기술되어 있다.

국제 특허 공보 WO 94/20588 호(니미츠 등)은 클로로플루오로카본 및 할론 대용물로서 유용한 플루오로요오도카본 배합물을 개시하고 있다.

발명의 개요

본원의 제 1 발명에 의하면, 화염을 억제하거나 소화하는 방법이 제공된다. 본 발명의 방법은, 하나 이상의 모노알콕시-치환 또는 디알콕시-치환된 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로시클로알칸, 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알칸 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸 화합물을 포함하는 비-가연성(사용 조건하에서) 소화용 조성물을 (예를 들면 유출 또는 분출에 의해서), 화염 또는 화재에 도입시키는 것을 포함한다. 소화용 조성물은 당해 화재 또는 화염을 소화시키는데 충분한 양으로 도입된다. 상기 조성물에 사용되는 화합물은 임의로 하나 이상의 추가의 쇄상(즉, 연쇄내) 헤테로원자(예: 산소 또는 질소)를 그 퍼플루오르화된 부분에 함유하며, 약 0℃ 내지 약 150℃ 범위의 비등점을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 사용되는 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물은, 수소원자를 함유함에도 불구하고, 의외로 화재 또는 화염을 소화시키는데 유효하며, 잔류물을 남기지 않는다(즉, 청결한 소화 작용제로서 작용한다). 또한, 이 화합물은 예외적으로 산, 염기 및 산화제의 존재하에서 높은 안정성을 나타낸다. 상기 화합물은, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본 및 이들에 대한 많은 대용물(예를 들면 히드로클로로플루오로카본 및 히드로플루오로카본)에 비해서, 독성과 가연성이 낮고 오존 고갈 가능성이 전혀 없고, 대기중에서 수명이 짧으며, 지구 온난화 포텐셜이 낮다. 본 발명의 방법에 사용되는 화합물은 우수한 소화 성능을 나타냄과 동시에, 환경면에서도 허용가능하기 때문에, 지구 오존층 파괴와 관련되었던 통용되는 브롬-함유 소화 작용제에 대한 대체물 또는 대용물로서 당분야에서 요구되는 요건을 충족한다.

또한, 본 발명은 소화용 조성물 및 폐쇄된 영역내에서 화염을 방지하는 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법 및 조성물에 사용될 수 있는 화합물은 모노알콕시-치환 또는 디알콕시-치환된 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로시클로알칸, 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알칸 및 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸 화합물이다. 이러한 화합물에는 그 분자의 퍼플루오르화된 부분에 추가의 쇄상 헤테로원자(들)을 함유하는 화합물도 포함되며, 이들은 단독으로 또는 서로 배합하여 사용되거나, 또는 다른 통상의 소화 작용제(예: 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 요오도플루오로카본 및 히드로브로모플루오로카본)과 함께 사용될 수 있다. 또한 상기 화합물은 주위 온도 및 압력 조건하에서, 고체, 액체 또는 기체일 수 있지만, 이들은 액체 또는 기체 상태(또는 2 가지 상태 모두)로서 소화에 사용되는 것이 바람직하다. 따라서, 표준 상태에서 고체인 화합물은 용융, 승화 또는 액상의 보조-소화 작용제중에 용해시키는 방법에 의해 액체 및/또는 기체로 전환시킨후 이용하는 것이 바람직하다.

유용한 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물의 한 부류는 하기 화학식 1 로 표시될 수 있다:

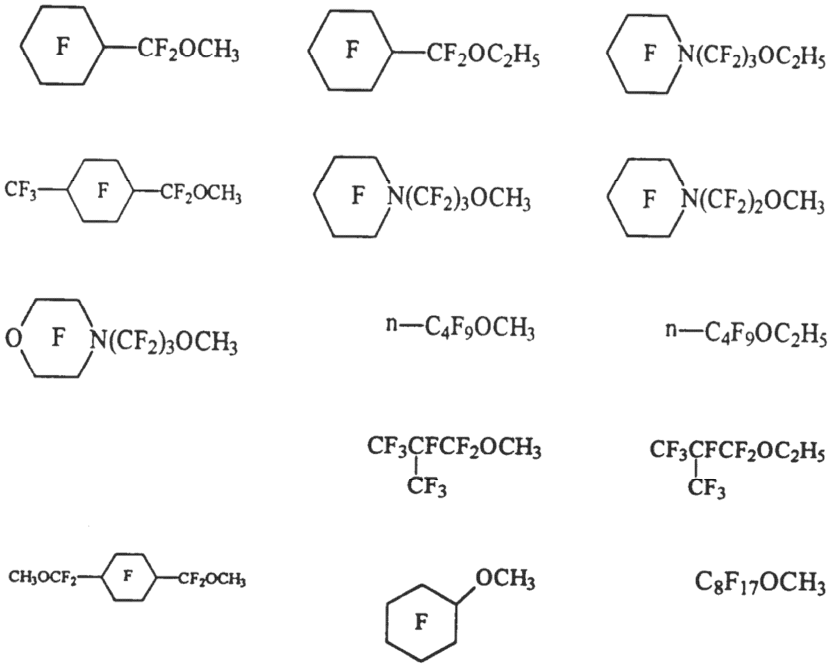
화학식 1

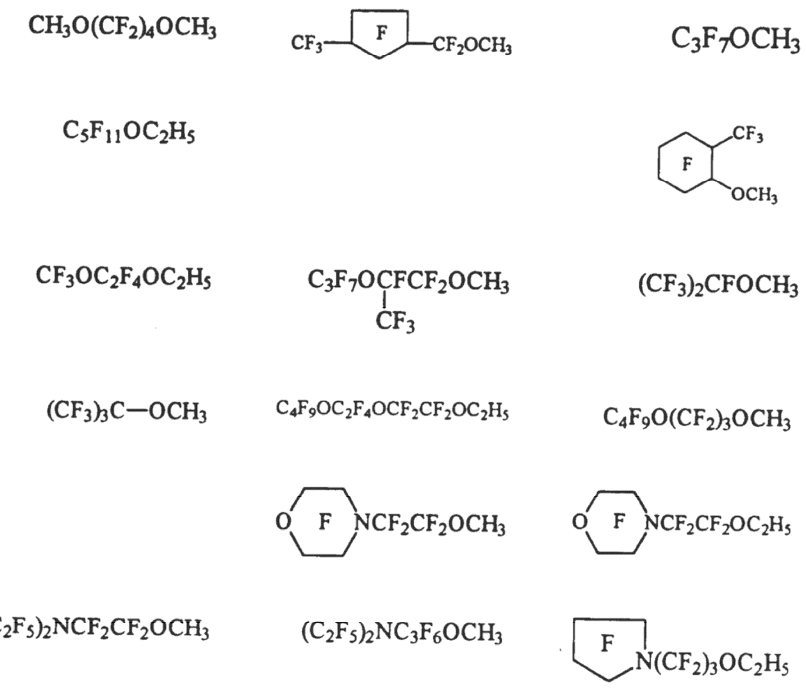
$R_f-(O-R_h)_x$

상기 식중, x 는 1 또는 2 의 정수이고; x 가 1 인 경우, R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 2 내지 약 8 인 퍼플루오로알킬기, 탄소 원자수 5 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알킬기, 및 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬기로 이루어진 군중에서 선택되고; x 가 2 인 경우, R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로알칸디일기 또는 퍼플루오로알킬리덴기, 탄소 원자수 6 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸디일 또는 퍼플루오로알킬리덴기, 및 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알칸디일기 또는 퍼플루오로시클로알킬리덴기로 이루어진 군중에서 선택되며; 각각의 R_h 는 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 약 2 인 알킬기로 이루어진 군중에서 선택되며; R_f(R_h 는 제외함)은 하나 이상의 연쇄내 헤테로원자를 함유할 수 있다(임의로 함유한다). 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알칸디일 및 퍼플루오로알킬리덴기내에 함유된 퍼플루오로시클로알킬 및 퍼플루오로시클로알킬렌기는 임의로(또한 독립적으로), 예를 들면 탄소 원자수 1 내지 약 4 인 하나 이상의 퍼플루오로메틸기에 의해 치환될 수 있다.

x 가 1 인 것이 바람직하며, 그 화합물은 표준 상태에서 액체 또는 기체상이다(즉, 주위 온도 및 압력 조건하에 액체 또는 기체상이다). x 가 1 이고; R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 3 내지 약 6 인 퍼플루오로알킬기, 탄소 원자수 5 내지 약 7 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알킬기, 및 탄소 원자수 5 내지 약 6 인 퍼플루오로시클로알킬기로 이루어진 군중에서 선택되고; R_h 는 메틸기이고; R_f 는 하나 이상의 연쇄내 헤테로원자를 함유할 수 있으며; R_f 내의 탄소 원자수와 R_h 내의 탄소 원자수의 합계는 4 이상인 것이 가장 바람직하다. 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알칸디일 및 퍼플루오로알킬리덴기내에 함유된 퍼플루오로시클로알킬 및 퍼플루오로시클로알킬렌기는 임의로(또한 독립적으로), 예를 들면 하나 이상의 퍼플루오로메틸기에 의해 치환될 수 있다.

본 발명의 방법 및 조성물에 사용하기에 적합한 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물의 대표적인 예로서는 하기 화합물들을 들 수 있다:





및 1,1-디메톡시퍼플루오로시클로헥산.

본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물은, 상응하는 퍼플루오르화된 아실 플루오라이드 또는 퍼플루오르화된 케톤과 무수 알칼리 금속 플루오라이드(예: 플루오르화 칼륨 또는 플루오르화 세슘) 또는 무수 플루오르화 은을 무수 극성 비양성자성 용매중에서 반응시키므로써 제조된 퍼플루오르화된 알콕사이드의 알킬화 반응에 의해 제조될 수 있다. 이에 대해서는 상기 언급한 프랑스 특허 공보 제 2,287,432 호 및 독일 특허 공보 제 1,294,949 호를 참조할 수 있다. 대안으로서, 플루오르화된 3 차 알코올을 염기, 예를 들면 수산화칼륨 또는 수산화 나트륨과 반응시켜서 퍼플루오르화된 3 차 알콕사이드를 제조한 후에, 이를 알킬화제와 반응시켜 알킬화시킬 수도 있다.

상기 제법에 사용하기에 적당한 알킬화제의 예로서는 디알킬 설페이트(예: 디메틸 설페이트), 알킬 할라이드(예: 메틸 요오다이드), 알킬 p-톨루엔설포네이트(예: 메틸 p-톨루엔설포네이트), 알킬 퍼플루오로알칸설포네이트(예: 메틸 퍼플루오로메탄설포네이트) 등을 들 수 있다. 적당한 극성 비양성자성 용매로서는 아시클릭 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 카르복실산 에스테르, 예컨대 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 디에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 및 에틸렌 카르보네이트; 알킬 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 알킬 아미드, 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 및 N-메틸피롤리돈; 알킬 설폭사이드, 예컨대 디메틸설폭사이드; 알킬 설폰, 예컨대 디메틸설폰, 테트라메틸렌설폰 및 기타 설포란; 옥사졸리돈, 예컨대 N-메틸-2-옥사졸리돈; 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

퍼플루오르화된 아실 플루오라이드(알콕시-치환된 퍼플루오로화합물을 제조하는데 유용함)은 무수 플루오르화수소(시몬즈 ECF) 또는 KF.2HF(필립스 ECF) 를 전해질로서 사용하여 상응하는 탄화수소 카르복실산(또는 이의 유도체)의 전기화학적 플루오르화 반응(ECF)에 의해서 제조할 수 있다. 퍼플루오르화된 아실 플루오라이드 및 퍼플루오르화된 케톤은 또한 퍼플루오르화된 카르복실산 에스테르(상응하는 탄화수소 또는 부분-플루오르화된 카르복실산 에스테르로부터 직접 플루오르 가스를 사용한 플루오르화 반응에 의해 제조될 수 있음)의 해리에 의해서 제조될 수도 있다. 해리 반응은 퍼플루오르화된 에스테르를 반응 조건하에서 플루오르화 이온원과 접촉시키거나(미국 특허 제 3,900,372 호(차일드)에 개시된 방법 참조), 또는 에스테르를 기체상 비-히드록시계 친핵체; 액상 비-히드록시계 친핵체 및 하나 이상의 비-히드록시계 친핵체(기체, 액체 또는 고체)와 아실화제에 대해 불활성인 하나 이상의 용매의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 개시제와 화합시키므로써 수행할 수 있다.

상기 해리 반응에 사용될 수 있는 개시제는 기체상 또는 액체상의 비-히드록시계 친핵체 및 기체, 액체 또는 고체상의 비-히드록시계 친핵체(들)과 용매의 혼합물 (이하 용매 혼합물로 언급함)이며, 이들은 퍼플루오르화 에스테르와 친핵 반응할 수 있다. 소량의 히드록시계 친핵체가 존재하는 것도 무방하다. 적당한 기체 또는 액체상 비-히드록시계 친핵체의 예로서는 디알킬아민, 트리알킬아민, 카르복시아미드, 알킬 설폭사이드, 아민 옥사이드, 옥사졸리돈, 피리딘 등, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 용매 혼합물에 사용하기에 적합한 비-히드록시계 친핵체의 예로서는 기체 또는 액체상의 비-히드록시계 친핵체, 및 고체 비-히드록시계 친핵체, 예컨대 알칼리 금속, 암모늄, 알킬-치환 암모늄(모노, 디, 트리 또는 테트라-치환), 또는 4 가 인 염, 및 이들의 혼합물의 형태로 사용될 수 있는, 플루오라이드, 시아나이드, 시아네이트, 요오다이드, 클로라이드, 브로마이드, 아세테이트, 머캡타이드, 알콕사이드, 티오시아네이트, 아지드, 트리메틸실릴 디플루오라이드, 바이설파이트, 및 바이플루오라이드 음이온을 들 수 있다. 이러한 염은 일반적으로 시판되고 있지만, 필요에 따라서는, 예컨대 문헌 (M.C. 스니드 및 R.C. 브래스티드, Comprehensive Inorganic Chemistry, 제 6 권(The Alkali Metals), 제 61-64 면, D. 반 노스트랜드 컴패니 인코오포레이티드, 뉴욕 (1957)) 및 (H. 코블러 등, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1937)에 개시된 공지의 방법에 의해 제조할 수도 있다. 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 등도 적당한 고체 친핵체이다.

본 발명의 소화 방법은 전술한 바와 같은 하나 이상의 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물을 포함하는 비-가연성 소화용 조성물을 화염 또는 화재에 도입시키므로써 수행할 수 있다. 퍼플루오로화합물은 단독으로 또는 서로 혼합하여, 또는 통용되는 소화 작용제, 예를 들면 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 요오도플루오로카본, 및 히드로브로모플루오로카본과의 혼합물로서 사용될 수 있다. 이와 같은 보조-소화 작용제는 특정한 유형(규모 또는 위치)의 화재에 대하여 소화용 조성물의 소화 성능을 증가시키거나 물리적 성질을 개질(예를 들면 추진제로서 작용하므로써 도입 속도를 개질)하도록 선택될 수 있으며, 형성된 조성물이 공기중에서 가연성 혼합물을 형성하지 않을 정도의 비율로(보조-소화 작용제:퍼플루오로화합물(들)) 사용되는 것이 바람직하다. 조성물에 사용되는 퍼플루오로화합물(들)은 약 0℃ 내지 약 150℃ 범위의 비등점을 갖는 것이 바람직하고, 약 0℃ 내지 약 110℃ 범위의 비등점을 갖는 것이 더욱 바람직하다.

소화용 조성물은 기체 상태 또는 액체 상태(또는 2 가지 상태 모두)로 사용되는 것이 바람직하며, 조성물을 화염에 도입시키기 위한 공지의 기법을 사용할 수 있다. 예를 들면 조성물은 유출(예: 통상의 휴대형(또는 고정된) 소화 장치 사용)에 의해, 분무에 의해, 분출(예: 조성물을 (적당한 파이프, 밸브 및 제어수단을 이용하여) 화염 주위의 폐쇄 공간내로 방출시킴)에 의해 도입시킬 수 있다. 조성물은 임의로 불활성 추진제, 예를 들면 질소, 아르곤 또는 이산화탄소와 배합하여 이용된 유출 또는 분출 장치로부터 조성물의 방출 속도를 증가시킬 수도 있다. 조성물을 유출에 의해 도입시키고자 하는 경우, 비등점이 약 20℃ 내지 약 110℃ 범위인 퍼플루오로화합물(들)(특히 표준 상태에서 액체인 퍼플루오로화합물)을 사용하는 것이 바람직하다. 조성물을 분무에 의해 도입시키고자 하는 경우, 약 20℃ 내지 약 110℃ 범위의 비등점을 갖는 퍼플루오로화합물(들)을 사용하는 것이 통상 바람직하다. 또한 조성물을 분출에 의해 도입시키고자 하는 경우, 비등점이 약 0℃ 내지 약 70℃인 퍼플루오로화합물(들)(특히 표준 상태에서 기체인 퍼플루오로화합물)을 사용하는 것이 통상 바람직하다.

소화용 조성물은 화염 또는 화재를 소화시키는데 충분한 양으로 도입되는 것이 바람직하다. 당업자아면, 특정한 화염을 소화시키는데 필요한 소화용 조성물의 양이 위험의 특성과 정도에 좌우됨을 알 것이다. 소화용 조성물을 분출에 의해 도입시키고자 하는 경우, 컵 버너 테스트 데이타(예를 들면 후술하는 실시예에 기술된 유형의 테스트 데이타)가 특정한 유형과 규모의 화염을 소화시키는데 필요한 소화용 조성물의 양 또는 농도를 결정하는데 유용할 수 있다.

또한 본 발명은 (a) 퍼플루오르화된 부분에 추가의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유하는, 하나 이상의 모노알콕시-치환 또는 디알콕시-치환된 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로시클로알칸, 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알칸 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸 화합물; 및 (b) 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 요오도플루오로카본, 및 히드로브로모플루오로카본으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 보조-소화 작용제를 포함하는 소화용 조성물을 제공한다. 상기 보조-소화 작용제는 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 및 히드로브로모플루오로카본으로 이루어진 군중에서 선택되는 것이 바람직하고, 히드로플루오로카본, 히드클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본 및 히드로브로모플루오로카본을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 소화용 조성물에 사용될 수 있는 보조-소화 작용제의 대표적인 예로서는 $CF_3CH_2CF_3$, $C_5F_{11}H$, $C_6F_{13}H$, 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, 및 CF_2BrCF_2Br 을 들 수 있다. 퍼플루오로화합물에 대한 보조-소화작용제의 비율은 형성된 조성물이 공기중에서 가연성 혼합물을 형성하지 않을 정도인 것이 바람직하다(표준 테스트 방법 ASTM E681-85 에 정의됨).

전술한 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물은 화염을 억제 및 소화시키는 것 뿐만 아니라 화염을 방지하는데에도 유용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 비-자체 지효성(non-self-sustaining) 유형의 가연성 물질들을 함유하는 공기-함유 폐쇄 영역에서 화염 또는 폭연을 방지하는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 사용 조건하에서 본질적으로 기체상인, 즉, 기체상 또는 안개의 형태인 비-가연성 소화용 조성물을 공기-함유 폐쇄 영역내로 도입시키는 단계를 포함하며, 상기 조성물은 퍼플루오르화된 부분에 추가의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유하는, 하나 이상의 모노알콕시-치환 또는 디알콕시-치환된 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로시클로알칸, 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알칸 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸 화합물을 포함하며, 또한 상기 조성물은 존재하는 총 산소의 몰수당 당해 폐쇄 영역내의 가연성 물질의 연소를 진압할 수 있는 열 용량을 폐쇄 영역내의 공기에 제공하기에 충분한 양으로 도입 및 유지된다.

일반적으로, 소화용 조성물의 도입은 분출 또는 분무에 의해, 예를 들면 조성물을 화염 주변의 폐쇄 공간내로 방출시키므로써(적절한 파이프, 밸브 및 제어수단 사용) 수행할 수 있다. 그러나, 적절한 양의 조성물을 적절한 간격으로 폐쇄 영역내에 계량한다는 조건하에, 임의의 공지된 방법을 사용할 수 있다. 경우에 따라 불활성 추진제를 사용하여 도입 속도를 증가시킬 수 있다.

화염 방지 용도에 있어서, 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물(들) (및 사용된 임의의 보조-소화 작용제(들))은 사용 조건하에서 본질적으로 기체상인 소화용 조성물을 제공하도록 선택될 수 있다. 바람직한 화합물(들)은 약 0℃ 내지 약 110℃ 범위의 비등점을 갖는다.

조성물은 폐쇄 영역내의 공기에 대해서, 존재하는 총 산소 몰수당 폐쇄 영역내의 가연성 물질의 연소를 진압할 수 있는 열 용량을 제공하기에 충분한 양으로 도입 및 유지된다. 연소를 진압하는데 필요한 최소 열 용량은 폐쇄 영역내에 존재하는 특정한 가연성 물질의 연소가능성에 따라 다양하다. 연소가능성은 화학적 조성에 따라서, 그리고 물리적 성질, 예컨대 용량에 대한 표면적, 다공성 등에 따라서 달라진다.

일반적으로, 산소 1 몰당 약 45cal/℃ 의 최소 열 용량이 보통의 가연성 물질(예: 목재 및 플라스틱)에 대해 적합하고, 산소 1 몰당 약 50cal/℃ 의 최소 열 용량이 가연성이 큰 물질(예: 종이, 직물, 및 기타 휘발성 가연성 액체)에 대해서 적합하다. 필요에 따라 보다 큰 열 용량을 제공할 수도 있지만, 발생된 추가의 피용에 비례하여 현저히 큰 연소 억제 효과를 제공할 수는 없다. 열 용량(존재하는 총 산소 몰수

당)을 계산하는 방법은 공지되어 있다(예를 들면 미국 특허 제 5,040,609 호(두게티 등))에 개시된 계산 방법 참조).

본 발명의 화염 방지 방법을 사용하여 공기의 연소-지연 성질을 제거할 수 있으므로 사람이 없는 폐쇄 영역에 존재하는 가연성 물질(예: 종이, 직물, 목재, 가연성 액체 및 플라스틱 제품)의 연소를 억제할 수 있다. (본 발명의 방법은 또한 사람이 있는 영역에도 유용할 수 있지만, 이 경우에는 독성 테스트가 불완전하다). 본 발명의 방법은 화재 위험이 항상 존재하는 경우 연속적으로 사용하거나, 또는 화재 위험 또는 폭연이 발생한 경우 응급 수단으로서 사용할 수 있다.

이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명의 목적과 장점을 설명하고자 하나, 후술하는 실시예에 인용된 특정한 물질 및 그 양, 뿐만 아니라 다른 조건과 세부 사항이 본 발명의 보호범위를 한정하는 것은 아니다.

실시예

본 발명의 방법 및 조성물에 사용되는 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물이 환경에 미치는 영향을, 후술하는 바와 같이 특정 화합물의 대기중 수명 및 지구 온난화 포텐셜(GWP)의 측정을 통해 평가하였다:

대기중 수명

각종 샘플 화합물의 대기중 수명($\tau_{샘플}$)은 문헌 (Y. 탱, Atmospheric Fate of Various Fluorocarbons, M.S. Thesis, 메사츄세츠 인스티튜트 오브 테크놀로지 (1993))에 기술된 기법에 의해 계산하였다. 이 기법에 따라서, 자외선(UV) 가스 셀에 샘플 화합물, 대조용 화합물(CH_4 또는 CH_3Cl), 오존 및 수증기를 장입시킨다. 이어서 수증기 및 불활성 완충 가스, 즉, 헬륨의 존재하에서 오존의 광 분해에 의해 히드록시 라디칼을 생성시켰다. 샘플 화합물 및 대조용 화합물이 기체상에서 히드록시 라디칼과 반응하였을 때, 그 농도를 푸리에 변환 적외선 분광분석(FTIR)에 의해 측정하였다. 샘플 화합물과 히드록시 라디칼의 반응 속도 상수($\kappa_{샘플}$)를 대조용 화합물에 대한 속도 상수(κ_{ref})와 비교하여 측정하고, 이어서 하기 수학식 1 을 사용하여 대기중 수명을 계산하였다(이때 τ_{CH4} 및 κ_{CH4} 는 공지의 값이다):

$$\tau_{샘플} = \frac{\tau_{CH_4}}{\left(\frac{\kappa_{샘플}}{\kappa_{ref}}\right)\left(\frac{\kappa_{ref}}{\kappa_{CH_4}}\right)}$$

각각의 샘플 화합물에 대한 속도 상수는 298K 에서 (대조군으로서 CH_4 를 사용하고 또한 CH_3Cl 을 사용하여) 측정하고, 대기중 수명 값을 계산한 후에 평균하였다. 그 결과를 하기 표 1 에 대기중 수명이라는 표제하에 제시하였다. 비교할 목적으로, 몇가지 히드로플루오로카본에 대한 대기중 수명도 표 1 에 제시하였다.

또한 대기중 수명은, 문헌 (쿠퍼 등, Atmos. Environ. 26A, 7, 1331 (1992))에 개시된 것과 유사한 방식으로, 최고 점유 분자 궤도(HOMO) 에너지 및 공지의 히드로플루오로카본 및 히드로플루오로카본 에테르의 대기중 수명 사이에서 발생된 상관관계로부터 추정하였다. 상관관계는 쿠퍼 등의 문헌에 개시된 것과는 다음과 같은 측면에서 상이하다: 상관관계는 보다 큰 데이타 집단을 사용하여 전개하였고; 상관관계에 대한 수명은 문헌 (장 등, J. Phys. Chem. 98(16), 4312 (1994)) 에 기술된 바와 같이 277K 에서 CH_3CCl_3 에 대한 샘플의 상대적인 히드록시 반응성에 의해 측정하였으며; HOMO 에너지는 반-실험적 분자 궤도 패키지인 MOPAC/PM3 을 사용하여 계산하였으며; 샘플에 존재하는 수소 원자의 수를 상관관계에 포함시켰다. 그 결과를 표 1에 추정된 대기중 수명이라는 표제하에 제시하였다.

지구 온난화 포텐셜

지구 온난화 포텐셜(GWP)은, 전술한 바와 같은 대기중 수명에 대한 계산치 및 당해 스펙트럼 영역, 대개는 500 내지 2500cm^{-1} 에 걸쳐 적분한 실험적으로 측정된 적외선 흡수 데이타를 사용하여 각종 샘플 화합물에 대해 측정하였다. 계산 방법은 문헌 (Intergovernmental Panel in Climate Change, Climate Change: The IPCC Scientific Assessment, 캠브리지 유니버시티 프레스(1990))에 규정된 GWP 의 정의에 준하였다. 위원단에 의하면, GWP 는 하기 수학식 2 를 사용하여, 특정한 적분 시간 범위(ITH)에 걸쳐 CO_2 1kg 에 기인하는 온난화와 비교하여 샘플 화합물 1kg의 방출에 기인하는, 적분된 온난화 포텐셜을 말한다:

$$GWP_{샘플} = \frac{\int_{A_0}^{ITH} \Delta T_x C_{ox} e^{-t/\tau x} dt}{\int_{A_0}^{ITH} \Delta T_{CO_2} C_{CO_2} dt}$$

상기 식중, ΔT 는 대기중의 특정한 화합물의 존재에 기인하는 지구표면에서의 온도 변화 계산치로서(스프레드 시트 모델(피셔 등의 문헌 Nature 344, 513 (1990)에 개시된 파라미터를 사용함)을 사용하여 계산된 것), 애트머스피어릭 앤드 인바이런멘탈 리서치 인코오포레이티드의 보다 완전한 1 차원 발산-수렴 모델(왕 등의 문헌 J. Atmos. Sci. 38, 1167 (1981) 및 J. Geophys. Res. 90, 12971 (1985) 에 기술됨)로부터 유도된 값이고, C 는 화합물의 대기 농도이고, τ 는 화합물의 대기중 수명(전술한 바와 같이 계

산된 값)이며, x 는 당해 화합물의 의미한다. 적분시에, 상기 수학식 2 는 하기 수학식 3 과 같이 된다:

$$GWP_{\text{표준}} = \frac{\Delta T_x C_{ox} \tau_x [1-e^{-1/TH\tau_x}]}{\Delta T_{CO2}(1.3x10^{-10})[A_1\tau_1(1-e^{-1/TH\tau_1}) + A_2\tau_2(1-e^{-1/TH\tau_2}) + A_3\tau_3(1-e^{-1/TH\tau_3})]}$$

상기 식에서, 시겐탈라(*Siegenthaler*)(1983)의 결합된 해양-대기 CO_2 모델에서, A_1= 0.30036, A_2= 0.34278, A_3= 0.35686, τ_1= 6.993, τ_2=71.108, 및 τ_3= 815.73 이다. 계산 결과를 하기 표 1 에 제시하였다.

[표 1]

화합물	추정된 대기중 수명(년)	대기중 수명(년)	지구 온난화 포텐셜 (100 년 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 기술 배경 자료: 1 급 오존-고갈 물질에 대한 대용물의 사용방법에 관한 위험 검색: Fire Supression and Explosion Protection, U.S. EPA (1994 년 3 월).			

상기 표 1 을 통해 알 수 있는 바와 같이, 다양한 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물은 각각 예기치 않게, 상응하는 히드로플루오로카본, 즉, 동일한 탄소 원자수를 갖는 히드로플루오로카본에 비해서 더 낮은 대기중 수명을 갖는다. 따라서 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물은 히드로플루오로카본(종래 클로로플루오로카본 대체물로서 제안된 바 있음)보다 환경적인 측면에서 더욱 허용가능하다.

또한, 본 발명의 방법 및 조성물에 사용된 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물의 화학적 안정성을 평가하여 이들을 세정 및 코팅 용도에 사용하기에 적합한지 여부를 결정하였다. 이 테스트에서는 화합물을 아세톤 중에서 수성 아세트산 나트륨, 수성 KOH, 진한 황산 또는 과망간산칼륨과 같은 화학 시약과 접촉시켜, 염기, 산, 또는 산화제에 대한 화합물의 안정성을 다음과 같이 측정하였다:

염기 존재하의 안정성

가수분해 안정성을 평가하기 위해 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물의 샘플 10g 을 0.1M NaOAc 10g 과 배합하고, 2.54cm(내경)×9.84cm 크기의 Monel 400(등록 상표) 합금(66% 니켈, 31.5% 구리, 및 1.2% 철 및 몇가지 소량 성분) 튜브(부품 번호 4713cm 으로서 일리노이, 몰린에 소재하는 파르 인스트루먼트 컴패니에서 시판함)에 밀봉하였다. 이 튜브를 강제 공기 대류 오븐에서 16 시간동안 110℃ 하에 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 튜브 내용물의 샘플 1mL 를 전체 이온 강도 조정용 완충제(오리온 리서치 인코오포레이티드에서 시판하는 TISAB, 1,2-시클로헥실렌 디니트릴로테트라아세트산, 탈이온수, 아세트산 나트륨, 염화 나트륨 및 아세트산의 혼합물) 1mL 로 희석하였다. 플루오르화 음이온의 농도(퍼플루오로화합물과 수성 NaOAc 와의 임의의 반응으로부터 형성됨)는 사전에 0.5 및 500ppm 의 F^- 용액을 사용하여 보정한 F^- 특이성 전극을 구비한 오리온 모델 720A 전리계를 사용하여 측정하였다. 측정된 플루오르화 음이온의 농도에 근거하여, 수성 NaOAc 와 퍼플루오로화합물의 반응에 의해 HF 가 생성되는 속도를 계산하였다. 그 결과를 하기 표 2 에 나타내었으며, 이는 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물이 이러한 조건하에서 염기에 대해 안정함을 시사한다.

[표 2]

	$C_4F_9OCH_3$	$C_4F_9OC_2H_5$	c-$C_6F_{11}OCH_3$
HF 생성 속도 (㎍/g/시간)	0.67	0.22	0.33

보다 극심한 염기성 조건하에서 가수분해 안정성을 평가하기 위해, $C_4F_9OCH_3$(99.8% 순도 125g, 0.5 몰)을 상부 교반기, 응축기 및 온도계를 구비한 250mL 플라스크에서 수산화칼륨(29.4g, 0.45몰, 물 26.1g 중에 용해)과 배합하고, 수득한 용액을 19 시간동안 58℃ 하에 환류시켰다. 환류시킨 후에 물(50mL)를 용액에 첨가하고, 형성된 생성물을 증류하였다. 수득한 증류생성물의 하부 플루오로케미칼 상을 상부 상으로부터 분리시키고 물(100mL)로 세척하여, 회수된 $C_4F_9OCH_3$ 121.3g 을 수득하였으며, 이는 출발 물질과 순도 및 조성면에서 동일하였다(기체 크로마토그래피로 측정함). 반응 플라스크에 남아있는 염기 수용액을 표준 1.0N HCl 로 적정하여 원래 장입된 KOH 가 전혀 소모되지 않았음을 확인하였으며, 이는 퍼플루오로화

합물이 염기의 존재하에서 안정함을 시사한다.

산 존재하의 안정성

산성 조건하에서, 가수분해 안정성을 평가하기 위해 $C_4F_9OCH_3$(15g, 0.06몰)을 교반 막대를 함유하고 환류 응축기를 구비하는 50mL 플라스크에서 황산(96 중량% 10g, 0.097몰)과 배합하였다. 형성된 혼합물을 실온에서 16 시간동안 교반시킨 후에, 수득한 상부 플루오로케미칼 상을 형성된 하부 황산 상으로부터 분리시켰다. 플루오로케미칼 상의 기체-액체 크로마마토그래피(GLC) 분석 결과 출발물질인 퍼플루오로화합물만이 존재하고, 가수분해에 의해 예상되는 생성물인 $C_3F_7CO_2CH_3$의 양은 전혀 검출되지 않았다. 이러한 결과는 퍼플루오로화합물이 산의 존재하에서 안정함을 시사하며, 영국에서 문헌 J. Org. Chem. 49, 4007 (1984)에 논의된 결과에 비추어보면 예외적인 것으로서, 상기 문헌에서는 알킬 에테르 기를 추가로 함유하는 탄소 원자에 결합된 플루오르 원자는 친전자성 시약으로 공지되어 있다. 이들은 진한 황산중에서 쉽게 가수분해되므로, 일부 플루오로산의 에스테르로 되는 경로를 제공한다.라고 서술하고 있다.

산화제 존재하의 안정성

산화제에 대한 안정성을 평가하기 위해, 과망간산칼륨(20g, 0.126몰)을 아세톤에 용해시키고, $C_4F_9OCH_3$ (99.9% 순도 500g, 2.0 몰)을 형성된 용액에 첨가하였다. 그 용액을 4 시간동안 환류시킨 결과, 과망간산염은 전혀 소모되지 않은 것으로 나타났다(갈색 MnO_2 의 부재에 의해 입증됨). 이어서 환류된 용액을 물이 채워진 500mL 바렛트 트랩내로 증류하였다. 수득한 혼합물의 하부 플루오로케미칼 상을 상부 상으로부터 분리시키고, 1.5L 분량의 물을 사용하여 4 회 세척하고, 실리카겔 컬럼에 통과시키므로써 건조시켜 471g 의 생성물을 수득하였다. 생성물의 기체 크로마토그래피 분석 결과, 출발 물질인 퍼플루오로화합물이 분해된 증거는 전혀 나타나지 않았으며, 이는 그 화합물이 산화제의 존재하에서 안정함을 시사한다.

인화점 테스트

알콕시-치환된 퍼플루오로화합물, $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$ 및 $c\text{-}C_6F_{11}OCH_3$ 를 ASTM D3278-89 에 의해 정의된 표준 방법에 의해 인화점에 대해서 테스트하였다. 각각의 화합물은 인화점을 갖지 않는 것으로 측정되었다.

몇가지 다양한 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물을 소화용으로 사용하고자 후술하는 바와 같이 제조하였다:

$C_4F_9OC_2H_5$ 의 제조

교반기와 냉각 시스템을 구비한 20 갤론 하스탈로이 C 반응기에 분무-건조된 플루오르화 칼륨(7.0kg, 120.3 몰)을 장입시켰다. 반응기를 밀봉하고, 반응기 내부 압력을 100토르 이하로 감소시켰다. 이어서 반응기에 무수 디메틸 포름아미드(22.5kg)을 첨가하고, 그 반응기를 일정한 교반하에 0℃ 이하로 냉각시켰다. 헵타플루오로부티릴 플루오라이드(58% 순도 22.5kg, 60.6 몰)을 반응기 내용물에 첨가하였다. 반응기의 온도가 -20℃ 에 도달하였을 때, 디에틸 설페이트(18.6kg, 120.8몰)을 약 2 시간이 기간에 걸쳐 반응기에 첨가하였다. 이어서 수득한 혼합물을 계속되는 교반하에 16 시간동안 방치하고, 추가로 4 시간동안 50℃ 까지 승온시켜서 반응 완결을 촉진시킨 후에, 20℃ 로 냉각시켰다. 이어서, 휘발성 물질(주로 출발물질인 헵타플루오로부티릴 플루오라이드에 존재하는 퍼플루오로옥사시클로펜탄)을 3 시간의 기간에 걸쳐 반응기로부터 배기시켰다. 이어서 반응기를 밀봉하고 물(6.0kg)을 반응기에 서서히 첨가하였다. 물과 미반응된 퍼플루오로부티릴 플루오라이드의 발열 반응이 가라앉은 후에, 반응기를 25℃ 로 냉각시키고, 반응기 내용물을 30 분동안 교반시켰다. 반응기 압력을 조심히 배기시키고, 수득한 생성물의 하부 유기 상을 제거하여 17.3kg 의 생성물을 수득하였으며, 이는 73% $C_4F_9OC_2H_5$ (b.p.=75℃)이었다. 생성물은 GCMS 및 ^1H NMR 과 ^{19}F NMR 에 의해 확인하였다.

$C_4F_9OCH_3$ 의 제조

상기 실시예 7 의 절차와 유사한 방식으로 동일한 장치에서 반응을 수행하였으며, 단, 다음과 같은 물질들을 사용하였다: 분무 건조된 플루오르화 칼륨(6kg, 103.1몰), 무수 디메틸 포름아미드(25.1kg), 퍼플루오로부티릴 플루오라이드(58% 순도, 25.1kg, 67.3 몰), 및 디메틸 설페이트(120kg, 95.1몰). 생성물 22.6kg 을 수득하였으며, 이는 63.2% 의 $C_4F_9OCH_3$(b.p.=58-60℃)이었다. 생성물은 GCMS 및 ^1H NMR 과 ^{19}F NMR 에 의해 확인하였다.

$c\text{-}C_6F_{11}OCH_3$ 의 제조

상부 교반기, 부가 깔대기 및 응축기를 구비한 500ml, 3-목 둥근 바닥 플라스크에 무수 플루오르화세슘(27.4g, 0.18 몰), 무수 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(258g), 및 디메틸 설페이트(22.7g, 0.18 몰)을 장입시켰다. 이어서 퍼플루오로시클로헥산온(50g, 0.18몰)을 교반된 상기 혼합물에 적가하고, 첨가후에 18 시간동안 교반을 계속하였다. 물(약 200ml)를 형성된 혼합물에 첨가하고, 혼합물의 하부 플루오로케미칼 상을 상부 상으로부터 분리시킨 후에, 염화나트륨 포화 수용액으로 1 회 세척하였다. 플루오로케미칼 상이 여전히 약 12% 의 디글리임을 함유하였기 때문에, 이것에 물을 첨가하고, 형성된 생성물을 공비 증류하여 32.8g 의 $c\text{-}C_6F_{11}OCH_3$(b.p.=100℃)을 수득하였으며, 그 생성물에는 디글리임이 없었다. 생성물은 IR, GCMS 및 ^1H NMR 과 ^{19}F NMR 에 의해 확인하였다.

$C_3F_7OCH_3$ 의 제조

쟈켓을 구비한 1 리터 둥근 바닥 플라스크에 상부 교반기, 고체 이산화탄소/아세톤 응축기 및 부가 깔대기를 장착시켰다. 플라스크에 분무-건조된 플루오르화 칼륨(85g, 1.46몰) 및 무수 디에틸렌 글리콜 디메

틸 에테르(375g)을 장입시키고, 이어서 재순환하는 냉각 시스템을 사용하여 약 -20℃ 로 냉각시켰다. C_2F_5COF(196g, 1.18 몰)을 약 1 시간의 기간에 걸쳐 플라스크에 첨가하였다. 이어서 플라스크를 약 24℃ 로 가온시키고, 디메틸 설페이트(184.3g, 1.46몰)을 부가 깔대기를 통해 45 분의 기간에 걸쳐 적가하였다. 이어서 형성된 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 물(총 318mL)을 그 혼합물에 첨가하였다. 이어서 혼합물을 1 리터 둥근 바닥 플라스크에 옮기고, 형성된 생성물인 에테르를 공비 증류하였다. 수득한 증류생성물의 하부 생성물 상을 상부 수성 상으로부터 분리시키고, 냉수로 1 회 세척하였으며, 계속해서 증류하여 생성물 180g 을 수득하였다(b.p.=36℃; GLC 확인 결과 순도 99.9%). 생성물은 GCMS 및 ^{1}H NMR 과 ^{19}F NMR 에 의해 확인하였다.

$C_5F_{11}OCH_3$ 의 제조

무수 플루오르화 칼륨(32g, 0.55몰), 무수 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(디글리임, 375g), 메틸트리알킬(C_8-C_{10})암모늄 클로라이드(알드리치 케미칼 컴패니에서 시판하는 등록상표 Adogen 464, 12.5g), C_4F_9COF(60.7% 순도 218g, 0.5 몰) 및 디메틸 설페이트(69.3g, 0.55 몰)을 사용하여, 실시예 3 과 유사한 방식으로 표제 화합물을 제조하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반시켰다. 이어서 10% 수산화칼륨 수용액 약 100mL 를 혼합물에 첨가하고, 형성된 생성물을 혼합물로부터 공비 증류하였다. 수득한 증류생성물의 하부 상을 상부 상으로부터 분리시키고, 수세하고, 수산화 칼륨 수용액(50%, 53g)으로 처리한 후에, 1 시간동안 환류시켰다. 제 2 회의 공비 증류 및 수세 단계를 실시하여 미정제 생성물을 수득하였으며, 이를 10-플레이트 천공 컬럼을 통한 증류에 의해 추가로 정제하여 생성물인 에테르를 수득하였다(b.p. 범위 82-84℃; GLC 확인 결과 순도 96.2%). 생성물은 GCMS 및 ^{1}H NMR 과 ^{19}F NMR 에 의해 확인하였다.

실시예 1-4 및 비교예 A-D

청결한 소화용 조성물의 소화 성능은 대개 1994 년판 청결 소화 작용제 시스템에 대한 NFPA(국립 화재 방지 협회) 2001 표준의 섹션 A-3-4.2.2(명칭: 소화 농도)에 기술된 컵 버너 테스트를 사용하여 테스트하는 경우가 가장 많다. 이 테스트에서는, 8.5cm 내경×53cm 높이의 외부 굴뚝과 3.1cm 외경 및 2.15cm 내경을 가지며, 외부 유리 굴뚝의 상단 가장자리 아래 30.5cm 에 배치된 내부 연료 컵 버너로 구성된 장치를 사용할 수 있다. 공기를 40L/분의 속도로 굴뚝 바닥에서 유리 비이드 분배기로부터 환형 영역을 통해 통과시킨다. 평가하고자 하는 소화용 조성물을 화염(연료, 예를 들면 컵 버너에서 연소하는 헵탄으로부터 형성된 화염)이 소화될 때까지 공기 스트림(유리 비이드 분배기에 도입되기 전)에 첨가한다. 일정한 공기 유속 40L/분을 시험 전 기간동안 유지시킨다. 소화 농도, 즉, 소화용 조성물이 화염을 소화시키는 농도는 하기 수학식 4 를 사용하여 계산한다:

$$\text{소화 농도} = [F_1/(F_1+F_2)]\times 100\%$$

상기 식에서, F_1 은 L/분 단위의 조성물 유속이고, F_2 는 L/분 단위의 공기 유속이다. 상기 언급한 NFPA 표준은 그것의 표 A-3-4.2.1 에 공지의 청결 소화용 조성물에 대한 소화 데이타 수치를 보고하고 있으며, 이 데이타는 (다른 공급원르로부터 유래한 동일한 조성물에 대한 데이타와 함께) 비교예 A-D 아래의 표 3 에 제시하였다.

컵 버너 방법은 다량의 소화용 조성물을 필요로 하기 때문에, 보다 적은 양의 조성물을 사용하되 컵 버너 방법에 의해 얻어진 것과 잘 일치하는 소화 농도 데이타를 제공하는 마이크로-컵 버너 방법을 개발하였다. 마이크로-컵 버너 방법은 모든 흐름이 위로 향하도록 수직으로 배열된 석영 동심원 튜브 층-확산 불꽃 버너(전술한 컵 장치와 유사한 디자인의 마이크로-컵 버너)를 사용한다. 연료, 예를 들면 부탄은 15mm 내경의 석영 굴뚝의 중앙에 위치하는 5mm 내경의 석영 튜브를 통해 10.0sccm 의 속도(1 분당 표준 세제곱 센티미터)로 유동한다. 굴뚝은 내부 튜브 위로 4.5cm 만큼 연장한다. 내부 튜브와 굴뚝 사이의 환형 영역을 통과하는 기체 유속은 1000sccm 이다. 소화용 조성물을 첨가하기 전에, 육안으로 안정한 불꽃을 내부 튜브의 상단위에 유지시키고 형성되는 연소 생성물은 굴뚝을 통해 유출시킨다. 평가하고자 하는 소화용 조성물을 버너의 공기 스트림 상류에 주입한다. 액체 조성물은 시린지 펌프(1% 내로 보정된 것)에 의해 주입하고, 가열된 트랩에서 휘발시킨다. 모든 기체 흐름은 2% 내로 보정된 전자 질량-유속 제어기에 의해 유지시킨다. 연료를 점화하여 불꽃을 만들고 1 분동안 연소하도록 하였다. 1 분 경과후에, 특정한 유속의 조성물을 주입하고, 불꽃이 소화되는데 필요한 시간을 기록한다.

전술한 바와 같은 마이크로-컵 버너 장치 및 방법을 사용하여, 본 발명의 방법 및 조성물에 유용한 다수의 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물에 대해 소화 농도를 측정하였다. 또한 몇가지 공지된 소화용 조성물에 대해 비교 데이타를 수집하였으며, 그 결과를 하기 표 3 에 제시하였다. 표 3 에 보고된 소화 농도는 평균 30 초 이하의 시간내에 화염을 소화시키는데 필요한 공기중의 소화용 조성물의 용량% 로서 보고한 것이다.

[표 3]

실시예 번호	조성물	마이크로-컵 버너 소화 농도 (공기중 조성물의 용량%)	컵 버너 소화 농도 (공기중 조성물의 용량%)
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	
비교예 A	CF_3H	11.9	12[a]-12.7[a]
비교예 B	CF_3Br	3.0	2.9[a]-3.5[a]
비교예 C	C_4F_{10}	5.3	5.0[a]-5.9[a]
비교예 D	C_6F_{14}	4.2	4.0[b]-4.4[c]

a.상기 언급한 NFPA 2001 표준에 보고됨.

b.상기 NFPA 2001 표준 컵 버너 방법을 사용하여 본 출원인에 의해 측정됨.

c. 문헌 (탑스코트 등, Halon Options Technical Working Conference Proceedings (1994))에 의해 보고됨.

상기 표 3 의 데이타는 마이크로-컵 버너 방법이 컵 버너 방법에 의해 얻어진 것과 잘 일치하는 소화 농도 데이타를 제공함을 입증한다. 또한 상기 데이타는 본 발명의 방법 및 조성물에 사용된 알콕시-치환된 퍼플루오로화합물이 비교예의 화합물에 대해 필요한 것에 필적하는 농도하에서 유효한 소화 작용제임을 입증한다. 따라서 퍼플루오로화합물은 우수한 소화 성능을 가짐과 동시에 환경면에서도 허용가능하다.

당업자라면 본 발명의 보호범위와 기술사상을 벗어나지 않는 본 발명의 다양한 개조예 및 변경예를 명확히 파악할 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

비등점이 약 0℃ 내지 약 150℃ 범위이고, 퍼플루오르화된 부분에 하나 이상의 추가의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유하는, 하나 이상의 모노알콕시-치환 또는 디알콕시-치환된 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로시클로알칸, 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알칸 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸 화합물을 포함하는 비-가연성 소화용 조성물을 화재 또는 화염에 도입시키는 단계를 포함하여, 화염을 억제 또는 소화시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 1 로 표시되는 방법:

화학식 1

$R_f-(O-R_h)_x$

상기 식중, x 는 1 또는 2 의 정수이고; x 가 1 인 경우, R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 2 내지 약 8 인 퍼플루오로알킬기, 탄소 원자수 5 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알킬기, 및 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬기로 이루어진 군중에서 선택되고; x 가 2 인 경우, R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로알칸디일기 또는 퍼플루오로알킬리덴기, 탄소 원자수 6 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸디일 또는 퍼플루오로알킬리덴기, 및 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알칸디일기 또는 퍼플루오로시클로알킬리덴기로 이루어진 군중에서 선택되며; 각각의 R_h 는 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 약 2 인 알킬기로 이루어진 군중에서 선택되며; R_f 는 하나 이상의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있다.

청구항 3

$C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$, $c-C_6F_{11}OCH_3$, 및 $C_3F_7OCH_3$ 로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 비-가연성 소화용 조성물을 화재 또는 화염에 도입시키는 단계를 포함하여 화염을 억제 또는 소화시키는 방법.

청구항 4

(a) 비등점이 약 0℃ 내지 약 150℃ 범위이고, 퍼플루오르화된 부분에 하나 이상의 추가의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유하는, 하나 이상의 모노알콕시-치환 또는 디알콕시-치환된 퍼플루오로알칸, 퍼플루

오로시클로알칸, 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알칸 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸 화합물; 및 (b) 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 요오도플루오로카본, 및 히드로브로모플루오로카본으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 보조-소화 작용제를 포함하는 소화용 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 1 로 표시되는 조성물:

화학식 1

$R_f-(O-R_h)_x$

상기 식중, x 는 1 또는 2 의 정수이고; x 가 1 인 경우, R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 2 내지 약 8 인 퍼플루오로알킬기, 탄소 원자수 5 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알킬기, 및 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬기로 이루어진 군중에서 선택되고; x 가 2 인 경우, R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로알칸디일기 또는 퍼플루오로알킬리덴기, 탄소 원자수 6 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸디일 또는 퍼플루오로알킬리덴기, 및 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알칸디일기 또는 퍼플루오로시클로알킬리덴기로 이루어진 군중에서 선택되며; 각각의 R_h 는 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 약 2 인 알킬기로 이루어진 군중에서 선택되며; R_f 는 하나 이상의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있다.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 보조-소화 작용제가 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 및 히드로브로모플루오로카본으로 이루어진 군중에서 선택되는 조성물.

청구항 7

(a) $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$, $c-C_6F_{11}OCH_3$, 및 $C_3F_7OCH_3$ 로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 화합물; 및 (b) 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 요오도플루오로카본, 및 히드로브로모플루오로카본으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 보조-소화 작용제를 포함하는 소화용 조성물.

청구항 8

비-자체 지효성 유형의 가연성 물질들을 함유하는 공기-함유 폐쇄 영역에서 화염 또는 폭연을 방지하는 방법으로서, 사용 조건하에서 본질적으로 기체상이며 하나 이상의 모노알콕시-치환 또는 디알콕시-치환된 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로시클로알칸, 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알칸 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸 화합물을 포함하는 비-가연성 소화용 조성물을 공기-함유 폐쇄 영역내로 도입시키는 단계를 포함하며, 상기 화합물은 약 0℃ 내지 약 150℃ 범위의 비등점을 갖고, 그것의 퍼플루오르화된 부분에 하나 이상의 추가의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유하며, 상기 조성물은 존재하는 총 산소의 몰수당 당해 폐쇄 영역내의 가연성 물질의 연소를 진압할 수 있는 열 용량을 폐쇄 영역내의 공기에 제공하기에 충분한 양으로 도입 및 유지되는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 1 로 표시되는 방법:

화학식 1

$R_f-(O-R_h)_x$

상기 식중, x 는 1 또는 2 의 정수이고; x 가 1 인 경우, R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 2 내지 약 8 인 퍼플루오로알킬기, 탄소 원자수 5 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 퍼플루오로알킬기, 및 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬기로 이루어진 군중에서 선택되고; x 가 2 인 경우, R_f 는 직쇄 또는 분지쇄의 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로알칸디일기 또는 퍼플루오로알킬리덴기, 탄소 원자수 6 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알킬-함유 또는 퍼플루오로시클로알킬렌-함유 퍼플루오로알칸디일 또는 퍼플루오로알킬리덴기, 및 탄소 원자수 4 내지 약 8 인 퍼플루오로시클로알칸디일기 또는 퍼플루오로시클로알킬리덴기로 이루어진 군중에서 선택되며; 각각의 R_h 는 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 약 2 인 알킬기로 이루어진 군중에서 선택되며; R_f 는 하나 이상의 연쇄내 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있다.

청구항 10

비-자체 지효성 유형의 가연성 물질들을 함유하는 공기-함유 폐쇄 영역에서 화염 또는 폭연을 방지하는 방법으로서, 사용 조건하에서 본질적으로 기체상이며 $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$, $c-C_6F_{11}OCH_3$, 및 $C_3F_7OCH_3$ 로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 비-가연성 소화용 조성물을 공기-함유 폐쇄 영역내로 도입시키는 단계를 포함하며, 상기 조성물은 존재하는 총 산소의 몰수당 당해 폐쇄 영역내의 가연성 물질의 연소를 진압할 수 있는 열 용량을 폐쇄 영역내의 공기에 제공하기에 충분한 양으로 도입 및 유지되는 방법.