

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-516871

(P2004-516871A)

(43) 公表日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.⁷

A62D 1/08
C07C 41/22
C07C 43/12
// C07B 61/00

F 1

A 62 D 1/08
C 07 C 41/22
C 07 C 43/12
C 07 B 61/00

テーマコード(参考)

2 E 19 1
4 H 00 6
4 H 03 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2002-542468 (P2002-542468)
(86) (22) 出願日 平成13年11月14日 (2001.11.14)
(85) 翻訳文提出日 平成15年5月16日 (2003.5.16)
(86) 國際出願番号 PCT/US2001/044256
(87) 國際公開番号 WO2002/040102
(87) 國際公開日 平成14年5月23日 (2002.5.23)
(31) 優先権主張番号 60/249,684
(32) 優先日 平成12年11月17日 (2000.11.17)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 501480990
ピーシービーユー サービシイズ、イン
コーポレイテッド
アメリカ合衆国 19801 デラウェア
ウイルミントン スイート 1269
デラウェア アベニュー 300
(74) 代理人 100085785
弁理士 石原 昌典
(74) 代理人 100063369
弁理士 石原 孝志
(74) 代理人 100124257
弁理士 生井 和平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハイドロフルオロエーテルを用いた消火方法

(57) 【要約】

効率的、経済的且つオゾン非破壊の高度フッ化飽和又は不飽和ハイドロフルオロエーテル消火剤は、単独で又は他の消火剤と混合して、全域放出システム又はポータブルシステムで用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

火炎を消火する方法であって、該方法は、飽和フッ化C₄ハイドロフルオロエーテル、飽和フッ化C₅ハイドロフルオロエーテル、不飽和フッ化C₄ハイドロフルオロエーテル及び不飽和フッ化C₅ハイドロフルオロエーテルからなる群から選択される化合物からなる組成物を消火可能濃度で前記火炎に導入する過程と、前記火炎が消火されるまで前記化合物の濃度を維持する過程とを具備することを特徴とする火炎消火方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、前記化合物は、CF₃CHFCF₂OCH₃, CF₃CHFCF₂OCH₂F, CF₃CHFCF₂OCH₂H, CF₃CHFCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F₂, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F₂, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, CF₃CF=CFOCCH₃, CF₃CF=CFOCH₂F, CF₃CF=CFOCH₂F₂, CF₃CF=CFOCF₃, CF₂=CFCF₂OCH₃, CF₂=CFCF₂OCH₂F, CF₂=CFCF₂OCH₂H, CF₂=CFCF₂OCH₃, (CF₃)₂C=CFOCH₂F, (CF₃)₂C=CFOCF₂H, (CF₃)₂C=CFOCCH₃, CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₃, CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₂F, CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₂H 及び CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₃からなる群から選択されるものであることを特徴とする火炎消火方法。 20

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法において、前記化合物は、CF₃CHFCF₂OCH₃, CF₃CHFCF₂OCH₂F, CF₃CHFCF₂OCH₂H, CF₃CHFCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F₂, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃からなる群から選択されるものであることを特徴とする火炎消火方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法において、前記化合物は、少なくとも約3%（体積比）のレベルで用いられることを特徴とする火炎消火方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法において、前記化合物は、全域放出システムに用いられることを特徴とする火炎消火方法。 30

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法において、前記化合物は、ポータブル消火システムに用いられることを特徴とする火炎消火方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法において、前記組成物は、他の消火剤との混合からなることを特徴とする火炎消火方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法において、前記その他の消火剤は、CF₃CHFCF₃, CF₃CF₂CH₂CF₂H, CF₃CH₂CF₃, CF₃CF₂H 及び CF₃H からなる群から選択されるものであることを特徴とする火炎消火方法。 40

【請求項 9】

火炎消火剤であって、CF₃CHFCF₂OCH₃, CF₃CHFCF₂OCH₂F, CF₃CHFCF₂OCH₂H, CF₃CHFCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F₂, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, CF₃CF=CFOCCH₃, CF₃CF=CFOCH₂F, CF₃CF=CFOCH₂F₂, CF₃CF=CFOCF₃, CF₂=CFCF₂OCH₃, CF₂=CFCF₂OCH₂F, CF₂=CFCF₂OCH₂H, CF₂=CFCF₂OCH₃, (CF₃)₂C=CFOCCH₃, (C 50

$\text{F}_3\text{C}_2\text{C} = \text{C}\text{FOCH}_2\text{F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{C}\text{FOCF}_2\text{H}$, $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{C}\text{FOCH}_3$, $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 及び $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_3$ からなる群から選択される化合物からなることを特徴とする火炎消火剤。

【請求項 10】

$\text{CH}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ を生成するための方法であって、該方法は、

(i) $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$ を生成するために、塩基の存在の下メタノールをヘキサフルオロプロペンと反応させる過程と、

(ii) $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$ を生成するために、 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OC}\text{H}_3$ を Cl_2 で塩素化する過程と、

(iii) $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ を生成するために、 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$ を HF でフッ素化する過程と、

を具備することを特徴とする $\text{CH}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ の生成方法。

【請求項 11】

飽和フッ化 C_4 又は C_5 ハイドロフルオロエーテルを生成する方法であって、該方法は、

(i) 第1反応生成物を生成するために、塩基の存在の下 C_1 アルコールをフッ化 C_3 又は C_4 アルケンと反応させる過程と、

(ii) 第2反応生成物を生成するために、前記第1反応生成物を Cl_2 で塩素化する過程と、

(iii) 飽和フッ化 C_4 又は C_5 ハイドロフルオロエーテルを生成するために、前記第2反応生成物を HF でフッ素化する過程と、

を具備することを特徴とする飽和フッ化 C_4 又は C_5 ハイドロフルオロエーテルの生成方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法において、前記塩基は、水酸化ナトリウム又はカリウムからなる群から選択されるものであることを特徴とする飽和フッ化 C_4 又は C_5 ハイドロフルオロエーテルの生成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハイドロフルオロエーテル使用消火剤及びハイドロフルオロエーテルを用いた消火方法に関する。より詳しくは、本発明は、飽和又は不飽和フッ化 C_4 及び / 又は C_5 ハイドロフルオロエーテル、及び一つ又はそれ以上のハイドロフルオロエーテルを一つ又はそれ以上の他の消火剤と混合したものを用いた消火剤及び消火方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

消火の目的で、臭素、塩素及びヨウ素含有ハロゲン化化学剤を用いることは良く知られている。これらの化学剤は、火炎伝搬の原因である通常の連鎖反応の障害となるものであるため、一般的には消火に有効なものと考えられている。火炎抑制のための最も広く受け入れられているメカニズムは、フライバーグによる“消火剤及びその作用による基本メカニズムに関する文献の考察 (Review of Literature Pertinent to Fire Extinguishing Agents and to Basic Mechanisms Involved in Their Action, NACA-TN 2102 (1950))”と題された文献で提案されたラジカルトラップメカニズムである。ハロゲンの効果がモルベースで $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の順番であることの知見は、マルコムによって文献“消火剤の気化 (Vaporizing Fire Extinguishing Agents) (バージニア州、空軍工業研究開発研究所のリポート 117 (1950), (プロジェクト - 8 - 76 - 04 - 003))”で報告された通り、ラジカルトラップメカニズムを支持するものである。ハロゲン Cl , Br , I を含有する化合物が、火炎内の遊離基又はイオン種と干渉することによって作用すること、及びこれらハロゲンの

10

20

30

40

50

効果の順番は I > Br > Cl であることが一般的に認められている。

【0003】

消火剤としてのヨウ素含有化合物の使用は、主に、その製造費用の点と毒性の点を考慮して避けられてきた。ごく最近まで、現在一般に用いられている三つの消火剤は、すべて臭素含有化合物であるハロン 1302 (CF₃Br), ハロン 1211 (CF₂BrCl) 及びハロン 2402 (BrCF₂CF₂Br) である。これら三つの揮発性臭素含有化合物の消火における有効性は、オーウェンに付与された米国特許番号第 4,014,799 号に記載されている。商業的には採用されていないが、ある種の塩素含有化合物も、ラーセンの米国特許第 3,844,354 号に開示されるように、例えばハロン 251 (CF₃CF₂Cl) の有効な消火剤となることが知られている。

10

【0004】

上に記した臭素又は塩素含有ハロンは消火剤に有効であるが、臭素又は塩素を含有するこれらの化学剤は、地球保護オゾン層を破壊する可能性があると言われている。また、これらの化学剤は、大気圏におけるその破壊を許容する水素原子を含まないので、これらの化学剤はまた地球温暖化効果の原因となるものである。

【0005】

より最近では、ハイドロフルオロカーボンが、例えば米国特許番号第 5,124,053 号で、火災抑圧剤として提案されている。しかしながら、それら化合物の不都合な点は、それらが、かなり高い確率で地球温暖化をもたらすことである。

20

【0006】

したがって、本発明の一つの目的は、ハロン化学剤を用いたのと同様の速さと効果で、しかし上で説明したそれを用いたときの不都合な点がなく、火災を消火する消火方法を提供することである。

【0007】

本発明の他の目的は、効果的で、製造するのに経済的で、そしてオゾンの欠乏及び地球温暖化効果ということに関して環境的に安全な、消火に用いることができる化学剤を提供することである。

【0008】

本発明の更に他の目的は、効果的且つ環境面で安全な、新しい化学剤と他の消火剤との混合物を提供することである。

30

【0009】

本発明の上述した及びその他の目的、有利な点及び特徴は、飽和又は不飽和の高度にフッ素化されたハイドロフルオロエーテル及びそれと他の化学剤の混合物を、消火方法及び消火装置に用いる消火剤として採用することにより達成される。より具体的には、本発明の方法は、火炎中に、飽和又は不飽和フッ化 C₄ 又は C₅ ハイドロフルオロエーテルを、消火に必要な濃度で火炎中に導入する過程と、そのような濃度を火炎が消えるまで維持する過程とを含む。本発明で特定される飽和フッ化 C₄ 又は C₅ ハイドロフルオロエーテルには、以下のものを含む。

CF₃CHFCF₂OCH₃, CF₃CHFCF₂OCH₂F, CF₃CHFCF₂
OCF₂H, CF₃CHFCF₂O CF₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, (40
CF₃)₂CHCF₂OCH₂F, (CF₃)₂CHCF₂OCHF₂ 及び (CF₃)₂CHCF₂O CF₃

本発明で特定される不飽和フッ化 C₄ 又は C₅ ハイドロフルオロエーテルには、以下のものを含む。

CF₃CF=CF OCH₃, CF₃CF=CF OCH₂F, CF₃CF=CF OCH
F₂, CF₃CF=CF OCF₃, CF₂=CF CF₂OCH₃, CF₂=CF C
F₂OCH₂F, CF₂=CF CF₂O CF₂H, CF₂=CF CF₂O CF₃,
(CF₃)₂C=CF OCH₃, (CF₃)₂C=CF OCH₂F, (CF₃)₂C
=CF OCF₂H, (CF₃)₂C=CF OCF₃, CF₂=C(CF₃)CF₂O
CH₃, CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₂F, CF₂=C(CF₃)CF₂O CF
50

H_2 及び $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}_3$

【0010】

これらのハイドロフルオロエーテルは、単独で、互いに混合して、または他の消火剤と混合して用いても構わない。一般的には、本発明の化学剤は、空気中に体積比ベースで約3~15%、好ましくは5~10%の範囲の濃度となるように用いられる。本発明の化学剤は、全域放出用途及びポータブル火災抑制用途の両方に適している。ハイドロフルオロエーテルと混合される適当な消火剤（“混合物”）には、 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 及び CF_3H が含まれる。

【0011】

本発明のハイドロフルオロエーテルは、多くの方法によって製造することができる。例えば、 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ は、以下の三つの過程を経て用意することができる。
 (i) $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$ を生成するために、塩基の存在の下メタノールを市販のヘキサフルオロプロペニ（ $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ）と反応させる過程と、
 (ii) $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$ を生成するために、 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OC}\text{H}_3$ を Cl_2 で塩素化する過程と、
 (iii) 最終製品 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ を生成するために、 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$ を HF でフッ素化する過程である。

【0012】

更に強塩基の水酸化ナトリウム又はカリウムと反応させることによって、対応した不飽和 C_4 又は C_5 ハイドロフルオロエーテルを用意することができる。

【0013】

【実施の態様】

本発明によれば、飽和又は不飽和 C_4 又は C_5 ハイドロフルオロエーテルが、安全に使用できる濃度で効果的な消火剤になることが分かった。しかしながら、そのようなハイドロフルオロエーテルは臭素又は塩素を含んでいないので、それらはオゾンを欠乏させる可能性がゼロである。さらに、化合物は大気圏での寿命が短いという特性があるため、下層大気で分解し易く、したがって、そこに地球温暖化ガスを生じさせない。

【0014】

本発明により特定されるハイドロフルオロエーテルには以下のものがある。

$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$, OCF_2H , $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCHF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCHF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_2\text{F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ 及び $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_3$

【0015】

これらのハイドロフルオロエーテルは、単独で、互いに混合して、または他の消火剤と混合して用いることができる。一般的に、本発明の单一のハイドロフルオロエーテルが用いられるときには、空気中において体積比ベースで、約3~15%、好ましくは5~10%の濃度で用いられ、また混合して用いられるときには、空気中において体積比ベースで、約3~15%、好ましくは5~10%の濃度で用いられる。本発明のハイドロフルオロエーテルが他の消火剤と混合して用いられるときは（“混合剤”として用いられるときは）、ハイドロフルオロエーテルは、混合物の重量の少なくとも約10%含まれていることが好ましく、また混合体の全体の濃度は、空気中において体積比ベースで約3~15%、好ましくは5~10%である。本発明の化学剤は、全域放出用途及びポータブル火災抑制用途の両方に適している。ハイドロフルオロエーテルと混合される適当な消火剤には、 CF

10

20

40

50

C_3HFCF_3 , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 及び CF_3H が含まれる。

【0016】

本発明による C_4 又は C_5 ハイドロフルオロエーテルは、火炎を消すことができる実質的に如何なる最小濃度でも効果的に用いることができる。正確な最小レベルは、個々の燃焼物質が何であるのか、個々のハイドロフルオロエーテルが何であるのか、及び燃焼条件に依存する。一般的には、しかしながら、ハイドロフルオロエーテル又は混合物及びその混合体は、少なくとも約 3% (体積比) で用いられたときに最良の結果が得られる。ハイドロフルオロエーテルだけが用いられたときは、化学剤レベルが少なくとも約 5% (体積比) のときに最良の結果が得られる。同様に、最大使用料は、経済的なこと及び生物への毒性の可能性によって決められる。閉じられた空間領域では、約 15% (体積比) の濃度が、ハイドロフルオロエーテル、その混合物、及び混合体を用いた場合の都合の良い最大濃度を提供する。閉じられていない空間領域では、15% (体積比) 以上の濃度を用いることができる。この場合の正確なレベルは、燃焼物質が何であるか、選択されたハイドロフルオロエーテル (又は混合物又は混合体) が何であるか、及び燃焼条件によって決まる。本発明によるハイドロフルオロエーテル剤、混合物及び混合体の好ましい濃度は、約 5 ~ 10% (体積比) の範囲である。

【0017】

ハイドロフルオロエーテルは、ハロン 1301 及びハロン 1211 等のハロンで用いられる従来の散布技術及び方法を用いて火炎中に散布することができる。したがって、これらの化学剤は、火炎を消すのに十分な濃度で火炎を包囲する、化学剤が閉鎖された領域 (例えば、室内又は他の包囲体) に導入されるようになった、全域放出用消火システムに用いることができる。全域放出システムによれば、装置、設備機器、さらには部屋又は包囲体には、火災が発生したときに化学剤が適当な濃度で自動又は手動で導入されるように、化学剤の供給源、適当なパイプ、バルブ及び制御部が設けられる。したがって、当業者には周知なように、消火剤は、大気中で約 600 psig 迄の圧力で、窒素又は他の不活性ガスと共に圧縮されても構わない。

【0018】

これに代えて、ハイドロフルオロエーテル剤は、従来のポータブル型消火機器を使用して火炎に散布されても構わない。ポータブル型消火器内の圧力を、窒素又は他の不活性ガスを用いて高めて、化学剤が消火器から完全に放出されるようにすることは一般的に行われていることである。本発明によるハイドロフルオロエーテル含有システムは、大気中において約 600 psig 迄の所望の圧力に都合よく圧縮されても構わない。

【0019】

本発明による化合物は非破壊的な化学剤であり、特に、他の媒体の清掃が問題となるようなところでは特に有用である。本発明のハイドロフルオロエーテルの幾つかの適用例には、液体及びガス状燃料の火炎を消すこと、電気機器、木、紙、繊維などの通常の可燃物、危険な固体の保護、及びコンピュータ設備、データ処理機器及び制御室の保護がある。

【0020】

本願発明を、更に、以下の特別な実施例を参照しながら説明する。しかしながら、以下の実施例は単に例を示すに過ぎないものであり、決して発明をこれらの実施例に限定するものではない。

【0021】

実施例 1

本実施例は、本発明の火炎抑制剤がポータブル型 (ストリーミング型) に適用されたときに、火炎抑制剤によって得られる好ましい “投射距離” を示すものである。投射距離とは、化学剤が放出されたときその流れが届く距離であり、長ければ長い程好ましい。なぜならば、操作者を火炎及び燃焼によって生じる有毒臭に晒すことになる火炎に接近することなく消火できるからである。

【0022】

10

20

30

40

50

注入チューブと、噴射ノズルに対してオン／オフバルブを介して接続されたディップチューブを備えた150mlのSSシリンダーが用意された。シリンダーには、50gのCF₃CHFCF₂OCCF₂Hが詰め込まれ、そしてその後、窒素により望ましい圧力まで圧縮された。シリンダーの内容物は完全に放出され、表1の投射距離が得られた。

表1

CF₃CHFCF₂OCCF₂Hシステムでの投射距離対圧力の関係

圧力、psig	投射距離、フィート
25	10 (約305cm)
80	15 (約457cm)
120	17 (約518cm)
150	18 (約549cm)

10

【0023】

実施例2

本実施例は、本発明の化学剤を用いてクラスB火炎を消火する場合を示すものである。注入チューブと、噴射ノズルに対してオン／オフバルブを介して接続されたディップチューブを備えた150mlのSSシリンダーが用意された。シリンダーには、30gのCF₃CHFCF₂OCCF₂Hが詰め込まれ、そしてその後、窒素により圧力120psigまで圧縮された。2インチ×4インチ×0.5インチ(約5cm×10cm×1.27cm)のSS皿容器に20mlのメタノールを入れた。メタノールが点火され、30秒間燃焼された。その後、化学剤が4フィート(約122cm)の距離を隔てて火炎上に放出された。メタノールの火炎は1.5秒以内に消火され、そのときに放出された化学剤の総量は16gであった。

20

【0024】

実施例3

上記実施例2の方法が、アセトン、イソプロパノール及びヘプタン燃料によって行われた。すべての火炎は、素早く消火された(表2参照)。

表2

CF₃CHFCF₂OCCF₂Hを用いた消火

燃料	消火時間、秒	噴射化学剤の量、g
アセトン	2.0	25
イソプロパノール	1.5	21
ヘプタン	1.8	11

30

【0025】

実施例4

本実施例は、本発明の化学剤を用いて、容易に消せないクラスA火炎を消火する場合を示す。注入チューブと噴射ノズルに対してオン／オフバルブを介して接続されたディップチューブとを備えた150mlのSSシリンダーが用意された。シリンダーには、30gのCF₃CHFCF₂OCCF₂Hが詰め込まれ、そしてその後、窒素により圧力120psigまで圧縮された。6インチ×2インチ×0.125インチ(約15cm×5cm×0.3cm)のかまどで乾燥処理されたモミの細片を、それぞれの層が4片からなる6層の木積枠を用意した。その木積枠はヘプタンに浸漬され、その後点火され、そして5分の間燃焼された。その後、火炎上に化学剤が放出された。その結果、素早い(2秒以内)消火が達成され、そのときの化学剤の放出総量は25gであった。消火の直後、木積枠は手を触れることができるほど冷たかった。このことは、化学剤によって効率の良い火炎抑制が可能であることを示すものである。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 May 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/40102 A2

- (51) International Patent Classification⁷: A62D 1/00 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US01/44256
- (22) International Filing Date:
14 November 2001 (14.11.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/249,684 17 November 2000 (17.11.2000) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): PCBUS SERVICES, INC. [US/US]; Suite 1269, 300 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19801 (US).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): ROBIN, Mark, L. [US/US]; 5415 Hillside Lane, West Lafayette, IN 47906 (US).
- (74) Agent: ANDERSON, Richard, A.; Marshall, Gerstein & Borun, 6300 Sears Tower, 233 South Wacker Drive, Chicago, IL 60606 (US).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/40102 A2

(54) Title: FIRE EXTINGUISHING METHODS UTILIZING HYDROFLUOROTHERS

(57) Abstract: Highly fluorinated, saturated and unsaturated hydrofluorethers are efficient, economical, non-ozone-depleting fire extinguishing agents used alone or in blends with other fire extinguishing agents in total flooding and portable systems.

- 1 -

FIRE EXTINGUISHING METHODS
UTILIZING HYDROFLUOROETHERS

FIELD OF THE INVENTION

The present invention is directed to hydrofluoroether fire extinguishing agents and methods for extinguishing fires using the hydrofluoroethers. More particularly, the present invention is directed to fire extinguishing agents and methods using saturated or unsaturated, fluorinated C₄ and/or C₅ hydrofluoroethers, and blends of one or more of the hydrofluoroethers with one or more other fire extinguishing agents.

10 **BACKGROUND OF THE INVENTION AND PRIOR ART**

The use of certain bromine, chlorine and iodine-containing halogenated chemical agents for the extinguishment of fires is common. These agents are in general thought to be effective due to their interference with the normal chain reactions responsible for flame propagation. The most widely accepted mechanism for flame suppression is the radical trap mechanism proposed by Fryburg in *Review of Literature Pertinent to Fire Extinguishing Agents and to Basic Mechanisms Involved in Their Action*, NACA-TN 2102 (1950). The finding that the effectiveness of the halogens are on a molar basis in the order Cl < Br < I supports the radical trap mechanism, as reported by Malcom in *Vaporizing Fire Extinguishing Agents*, Report 117, Dept. of Army Engineering Research and Development Laboratories, Fort Bevoir, VA, 1950 (Project- 8-76-04-003). It is thus generally accepted that compounds containing the halogens Cl, Br and I act by interfering with free radical or ionic species in

WO 02/40102

PCT/US01/44256

- 2 -

the flame and that the effectiveness of these halogens is in the order I > Br > Cl. In addition, it is generally thought that to be effective as a fire extinguishing agent, a compound must contain Cl, Br or I.

The use of iodine-containing compounds as fire extinguishing agents has been avoided primarily due to the expense of their manufacture or due to toxicity considerations. Until very recently, the three fire extinguishing agents presently in common use were all bromine-containing compounds, Halon 1301 (CF_3Br), Halon 1211 (CF_2BrCl) and Halon 2402 ($\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$). The effectiveness of these three volatile bromine-containing compounds in extinguishing fires has been described in U.S. Pat. No. 4,014,799 to Owens. Although not employed commercially, certain chlorine-containing compounds are also known to be effective extinguishing agents, for example Halon 251 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$) as described by Larsen in U.S. Pat. No. 3,844,354.

Although the above named bromine or chlorine-containing Halons are effective fire fighting agents, those agents containing bromine or chlorine are asserted by some to be capable of the destruction of the earth's protective ozone layer. Also, because the agents contain no hydrogen atoms which would permit their destruction in the troposphere, the agents may also contribute to the greenhouse warming effect.

More recently, hydrofluorocarbons have been proposed as fire suppression, for example in U.S. Pat. No. 5,124,053. However, a disadvantage of these compounds is their relatively high global warming potential.

- 3 -

It is therefore an object of this invention to provide a method for extinguishing fires that extinguishes fires as rapidly and effectively as the techniques employing Halon agents while avoiding the above-named drawbacks.

It is a further object of this invention to provide an agent for the
5 use in a method of the character described that is efficient, economical to manufacture, and environmentally safe with regard to ozone depletion and greenhouse warming effects.

It is a still further object of this invention to provide blends of
the new agents and other fire extinguishing agents that are effective and
10 environmentally safe.

SUMMARY OF THE INVENTION

The foregoing and other objects, advantages and features of the present invention may be achieved by employing saturated or unsaturated, higher fluorinated hydrofluoroethers and blends thereof with other agents as fire
15 extinguishants for use in fire extinguishing methods and apparatus. More particularly, the method of this invention involves introducing to a fire a saturated or unsaturated, fluorinated C₄ or C₅ hydrofluoroether in a fire extinguishing concentration and maintaining such concentration until the fire is extinguished. Specific saturated, fluorinated C₄ or C₅ hydrofluoroethers of this
20 invention include:

CF₃CHFCF₂OCH₃, CF₃CHFCF₂OCH₂F, CF₃CHFCF₂OCF₂H,
CF₃CHFCF₂OCF₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F,
(CF₃)₂CHCF₂OCHF₂ and (CF₃)₂CHCF₂OCF₃.

- 4 -

Specific unsaturated, fluorinated C₄ or C₅ hydrofluoroethers of the present invention include:

CF₃CF=CF₂CH₃, CF₃CF=CFOCH₂F, CF₃CF=CFOCHF₂,
CF₃CF=CFOCF₃, CF₂=CFCF₂OCH₃, CF₂=CFCF₂OCH₂F,
5 CF₂=CFCF₂OCF₂H, CF₂=CFCF₂OCF₃, (CF₃)₂C=CF₂OCH₃,
(CF₃)₂C=CFOCH₂F, (CF₃)₂C=CFOCF₂H, (CF₃)₂C=CPOCF₃,
CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₃, CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₂F, CF₂=C(CF₃)CF₂OCF₂H
and CF₂=C(CF₃)CF₂OCF₃.

These hydrofluoroethers may be used alone, in admixture with
10 each other or as blends with other fire extinguishing agents. Generally, the
agents of this invention are employed at concentrations lying in the range of
about 3 to 15%, preferably 5 to 10% in air, on a v/v basis. The agents of this
invention are suitable for use in both total flooding and portable fire
suppression applications. Suitable extinguishing agents ('blends') for admixture
15 with the hydrofluoroethers include CF₃CHFCF₃, CF₃CF₂CF₂H, CF₃CH₂CF₃,
CF₃CF₂H, and CF₃H.

The hydrofluoroethers of this invention may be produced via
numerous routes. For example, CF₃CHFCF₂OCF₂H may be prepared via a
three step process comprising

20 (i) reaction of methanol with commercially available
hexafluoropropene (CF₃CF=CF₂) in the presence of base to
produce CF₃CHFCF₂OCH₃;

(ii) chlorination of CF₃CHFCF₂OCH₃ with Cl₂ to produce
CF₃CHFCF₂OCHCl₂; and

- 5 -

- (iii) fluorination of $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$ with HF to produce the final product $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$.

By further reacting with a strong base like sodium or potassium hydroxide the corresponding unsaturated C_4 or C_5 hydrofluoroethers may be prepared.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

In accordance with the present invention, saturated and unsaturated C_4 and C_5 hydrofluoroethers have been found to be effective fire extinguishants at concentrations safe for use. However, because such hydrofluoroethers contain no bromine or chlorine, they have an ozone depletion potential of zero. Furthermore, since the compounds are characterized by short atmospheric lifetimes they are susceptible to breakdown in the lower atmosphere and hence do not pose a threat as greenhouse warming gasses.

Specific hydrofluoroethers useful in accordance with this invention are:

$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$,
 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCHF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCF}_3$,
20 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$,
 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_2\text{F}$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{H}$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$,
 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ and $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_3$.

- 6 -

These hydrofluoroethers may be used alone, in admixture with each other or as blends with other fire extinguishing agents. Generally, when a single hydrofluoroether of this invention is employed, concentrations lying in the range of about 3 to 15%, preferably 5 to 10% in air, on a v/v basis, are used; when employed in admixture, concentrations lying in the range of about 3 to 15%, preferably 5 to 10% in air, on a v/v basis, are used. Where the hydrofluoroethers of this invention are employed in admixture with other fire extinguishing agents ('blends'), the hydrofluoroethers desirably comprise of at least about 10 percent by weight of the blend, and the overall concentration of 10 the blend lies in the range of about 3 to 15%, preferably 5 to 10% in air, on a v/v basis. The agents of this invention are suitable for use in both total flooding and portable fire suppression applications. Suitable extinguishing agents for admixture with the hydrofluoroethers include CF₃CHFCF₃, CF₃CF₂CF₂H, CF₃CH₂CF₃, CF₃CF₂H, and CF₃H.

15

The C₄ or C₅ hydrofluoroethers of this invention may be effectively employed at substantially any minimum concentrations at which fire may be extinguished, the exact minimum level being dependent on the particular combustible material, the particular hydrofluoroether and the 20 combustion conditions. In general, however, best results are achieved where the hydrofluoroethers or mixtures and blends thereof are employed at a level of at least about 3% (v/v). Where hydrofluoroethers alone are employed, best results are achieved with agent levels of at least about 5% (v/v). Likewise, the maximum amount to be employed will be governed by matters of economics 25 and potential toxicity to living things. About 15% (v/v) provides a convenient maximum concentration for use of hydrofluoroethers and mixtures and blends thereof in occupied areas. Concentrations above 15% (v/v) may be employed in unoccupied areas, with the exact level being determined by the particular combustible material, the hydrofluoroether (or mixture or blend thereof) chosen

- 7 -

and the conditions of combustion. The preferred concentration of the hydrofluoroether agents, mixtures and blends in accordance with this invention lies in the range of about 5 to 10% (v/v).

Hydrofluoroethers may be applied using conventional application techniques and methods used for Halons such as Halon 1301 and Halon 1211. Thus, these agents may be used in a total flooding fire extinguishing system in which the agent is introduced to an enclosed region (e.g., a room or other enclosure) surrounding a fire at a concentration sufficient to extinguish the fire. In accordance with a total flooding system apparatus, equipment or even rooms or enclosures may be provided with a source of agent and appropriate piping, valves, and controls so as automatically and/or manually to be introduced an appropriate concentrations in the event that fire should break out. Thus, as is known to those skilled in the art, the fire extinguishant may be pressurized with nitrogen or other inert gas at up to about 600 psig at ambient conditions.

15 Alternatively, the hydrofluoroether agents may be applied to a fire through the use of conventional portable fire extinguishing equipment. It is usual to increase the pressure in portable fire extinguishers with nitrogen or other inert gasses in order to insure that the agent is completely expelled from the extinguisher. Hydrofluoroether containing systems in accordance with this 20 invention may be conveniently pressurized at any desirable pressure up to about 600 psig at ambient conditions.

The compounds of the present invention are nondestructive agents, and are especially useful where cleanup of other media poses a problem. Some of the applications of the hydrofluoroethers of this invention are the 25 extinguishing of liquid and gaseous fueled fires, the protection of electrical

WO 02/40102

PCT/US01/44256

- 8 -

equipment, ordinary combustibles such as wood, paper and textiles, hazardous solids, and the protection of computer facilities, data processing equipment and control rooms.

The invention will be further described with reference to the 5 following specific Examples. However it will be understood that these Examples are illustrative in nature and not restrictive in nature.

EXAMPLE 1

This example demonstrates the desirable "throw" obtainable with the fire suppression agents of the present invention when employed in portable 10 ("streaming") applications. The throw is the distance the stream of agent can be discharged; the longer the throw the better, as this allows extinguishment without approaching the fire at too close a distance, which can lead to exposure of the operator to fire and toxic fumes from the combustion process.

A 150 mL SS cylinder was equipped with an inlet tube and a dip 15 tube connected via an on/off valve to a delivery nozzle. The cylinder was charged with 50 grams of $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ and then pressurized with nitrogen to the desired pressure. The cylinder contents were completely discharged and the throw distance noted (Table 1).

- 9 -

TABLE 1**Throw vs. Pressure for CF₃CHFCF₂OCF₂H System**

Pressure, psig	Throw, feet
5	25
	80
	120
	150

EXAMPLE 2

10 This example demonstrates the extinguishment of Class B fires with the agents of the present invention. A 150 mL SS cylinder was equipped with an inlet tube and a dip tube connected via an on/off valve to a delivery nozzle. The cylinder was charged with 30 grams of CF₃CHFCF₂OCF₂H and then pressurized with nitrogen to 120 psig. A 2 inch x 4 inch x 0.5 inch SS pan
15 was filled with 20 mL of methanol. The methanol was ignited and allowed to burn for 30 seconds; the agent was then discharged from a distance of 4 feet onto the fire. The methanol fire was extinguished in 1.5 seconds; a total of 16 grams of agent was discharged.

EXAMPLE 3

20 The method of Example 2 was employed with acetone, isopropanol and heptane fuels. All fires were rapidly extinguished (see Table 2).

- 10 -

TABLE 2

Extinguishment with CF₃CHFCF₂OCF₂H

Fuel	Extinguishing Time, seconds	Agent discharged,
		grams
5	acetone	2.0
	isopropanol	1.5
	heptane	1.8

EXAMPLE 4

This example demonstrates the extinguishment of deep-seated Class A fires with the agents of the present invention. A 150 mL SS cylinder 10 was equipped with an inlet tube and a dip tube connected via an on/off valve to a delivery nozzle. The cylinder was charged with 30 grams of CF₃CHFCF₂OCF₂H and then pressurized with nitrogen to 120 psig. A wood crib was constructed of six layers of 6 inch x 2 inch by 0.125 inch strips of kiln dried fir, each layer consisting of 4 pieces. The crib was soaked with heptane, 15 ignited, and allowed to burn for five minutes. The agent was then discharged onto the fire, resulting in rapid (< 2 seconds) extinguishment; a total of 25 grams of agent was discharged. Immediately after extinguishment the wood crib was cold to the touch, demonstrating the efficient suppression afforded by the agent.

- 11 -

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for extinguishing a fire comprising the steps of introducing to the fire a fire extinguishing concentration of a composition comprising a compound selected from the group consisting of a saturated, fluorinated C₄ hydrofluoroether, a saturated, fluorinated C₅ hydrofluoroether, an unsaturated, fluorinated C₄ hydrofluoroether and an unsaturated, fluorinated C₅ hydrofluoroether and maintaining the concentration of the compound until the fire is extinguished.

2. The method of claim 1, wherein the compound is selected from the group consisting of CF₃CHFCF₂OCH₃, CF₃CHFCF₂OCH₂F, CF₃CHFCF₂OCF₂H, CF₃CHFCF₂OCF₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F, (CF₃)₂CHCF₂OCHF₂, (CF₃)₂CHCF₂OCF₃, CF₃CF=CFOCH₃, CF₃CF=CFOCH₂F, CF₃CF=CFOCHF₂, CF₃CF=CFOCF₃, CF₂=CFCF₂OCH₃, CF₂=CFCF₂OCH₂F, 15 CF₂=CFCF₂OCF₂H, CF₂=CFCF₂OCF₃, (CF₃)₂C=CFOCH₃, (CF₃)₂C=CFOCH₂F, (CF₃)₂C=CFOCF₂H, (CF₃)₂C=CFOCH₃, CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₃, CF₂=C(CF₃)CF₂OCH₂F, CF₂=C(CF₃)CF₂OCF₂H and CF₂=C(CF₃)CF₂OCF₃.

WO 02/40102

PCT/US01/44256

- 12 -

3. The method of claim 1, wherein the compound is selected from the group consisting of CF₃CHFCF₂OCH₃, CF₃CHFCF₂OCH₂F, CF₃CHFCF₂OCF₂H, CF₃CHFCF₂OCF₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₃, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂F, (CF₃)₂CHCF₂OCH₂, (CF₃)₂CHCF₂OCF₃.

5 4. The method of claim 1, wherein the compound is employed at a level of at least about 3 % (v/v).

5. The method of claim 1, wherein the compound is employed in a total flooding system.

6. The method of claim 1, wherein the compound is
10 employed in a portable extinguishing system.

7. The method of claim 1, wherein the composition comprises a blend with other fire extinguishing agents.

8. The method of claim 7, wherein the other fire
extinguishing agents are selected from the group consisting of CF₃CHFCF₃,
15 CF₃CF₂CF₂H, CF₃CH₂CF₃, CF₃CF₂H, and CF₃H.

- 13 -

9. A fire extinguishing agent comprising a compound selected from the group consisting of $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCP}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCHF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCF}_3$,
5 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_2\text{F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{H}$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$,
10 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ and
 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_3$.

10. A method of making $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ comprising the steps of

- (i) reacting methanol with hexafluoropropene in the presence of base to produce $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$;
15 (ii) chlorinating $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$ with Cl_2 to produce $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$; and
(iii) fluorinating $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHCl}_2$ with HF to produce $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$.

- 14 -

11. A method of making a saturated, fluorinated C₄ or C₅ hydrofluoroether comprising the steps of

- (i) reacting a C₁ alcohol with a fluorinated C₃ or C₄ alkene in the presence of a base to form a first reaction product;
- 5 (ii) chlorinating the first reaction product with Cl₂ to form a second reaction product; and
- (iii) fluorinating the second reaction product with HF to form a saturated, fluorinated C₄ or C₅ hydrofluoroether.

12. The method of claim 11, wherein the base is selected from the group consisting of sodium and potassium hydroxide.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 May 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/040102 A3(51) International Patent Classification⁵: A62D 1/00, C07C 41/01, 43/12

(21) International Application Number: PCT/US01/44256

(22) International Filing Date:
14 November 2001 (14.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/249,684 17 November 2000 (17.11.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): PCBU SERVICES, INC. [US/US]; Suite 1269, 300 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19801 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): ROBIN, Mark, L. [US/US]; 5415 Hillside Lane, West Lafayette, IN 47906 (US); ROWLAND, Thomas, E. [US/US]; 319 Pleasant Grove Road, El Dorado, AR 71730 (US).

(74) Agent: HYTA, Robert, C.; Wells St. John, P.S., 601 W. 1st Avenue, Suite 1300, Spokane, WA 99201-3828 (US).

(81) Designated States (national): A1, AG, A1_a, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, IIR, IIU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BJ, BJ, CH, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report(88) Date of publication of the international search report:
30 May 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

**WO 02/040102 A3**

(54) Title: FIRE EXTINGUISHING METHODS UTILIZING HYDROFLUOROETHERS

(57) Abstract: Highly fluorinated, saturated and unsaturated hydrofluoroethers are efficient, economical, non-ozone-depleting fire extinguishing agents used alone or in blends with other fire extinguishing agents in total flooding and portable systems.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor Application No PCT/US 01/44256
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A62D1/00 C07C41/01 C07C43/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A62D C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 730 894 A (MINOR BARBARA HAVILAND) 24 March 1998 (1998-03-24) column 2, line 1 column 3, line 54 -column 6, line 33 column 9, line 50 - line 60; claims 1,6,7 ---	1-4,7,9
Y		8
X	WO 96 40834 A (DU PONT) 19 December 1996 (1996-12-19) page 5, line 9; claims 16,17 ---	1-3,9
Y	WO 93 24586 A (DU PONT) 9 December 1993 (1993-12-09) page 3, line 6 - line 14 page 7, line 22 - line 28; claims 1,3,4 ---	8 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on patentability of the claimed invention or which is cited to describe the technical content of another document or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other prior art documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 January 2003	Date of mailing of the International search report 13.01.03	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-9016	Authorized officer Lehnert, A	

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte Final Application No PCT/US 01/44256
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document; with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 023 002 A (CHEBURKOV YURI ET AL) 8 February 2000 (2000-02-08) column 1, line 21 - line 30 column 3, line 20 - line 32 column 7, line 63 - column 8, line 5 column 11, line 8 - line 11 ----	1,2,7,9
P,X	WO 01 05468 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 25 January 2001 (2001-01-25) page 9, line 12 - line 25; table 1 ----	1,4,7
P,A	FUKAYA H ET AL: "Fire extinguishing ability of perfluoroalkylamines and perfluoroethers evaluated by a small cup burner method" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 106, no. 2, December 2000 (2000-12), pages 143-146, XP004219156 ISSN: 0022-1139 the whole document ----	1-9
A	US 5 562 861 A (NIMITZ JONATHAN S ET AL) 8 October 1996 (1996-10-08) column 14, line 25 - line 50; claims 1,11,13,14; table 4 ----	1-9
Y	US 2 730 543 A (RENDALL JOHN L ET AL) 10 January 1956 (1956-01-10) column 1, line 44 - line 52 column 4, line 39 - line 45 ----	11,12
Y	EP 0 562 858 A (HAMPSHIRE CHEMICAL CORP) 29 September 1993 (1993-09-29) claims 1-18; example 1 ----	11,12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 May 1995 (1995-05-31) & JP 07 025803 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL; OTHERS: 04), 27 January 1995 (1995-01-27) abstract ----	10-12
A	US 3 557 294 A (GILBERT EVERETT E ET AL) 19 January 1971 (1971-01-19) column 2, line 57 - line 61 ----	10-12
A	US 3 943 256 A (REGAN BERNARD M) 9 March 1976 (1976-03-09) column 2, line 17 - line 23 ----	10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/US 01/44256
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5730894	A 24-03-1998	WO 9739081 A1	23-10-1997	
WO 9640834	A 19-12-1996	EP 0830436 A1 JP 10506926 T WO 9640834 A1	25-03-1998 07-07-1998 19-12-1996	
WO 9324586	A 09-12-1993	US 5605882 A AT 171137 T AU 4250093 A BR 9306614 A CN 1082088 A DE 69323743 D1 DE 69323743 T2 EP 0642560 A1 ES 2130267 T3 JP 7507342 T MX 9303120 A1 WO 9324586 A1 US 5648016 A US 6416683 B1 US 5779931 A	25-02-1997 15-03-1999 30-12-1993 08-12-1998 16-02-1994 08-04-1999 09-09-1999 15-03-1995 01-07-1999 10-08-1995 30-06-1994 09-12-1993 15-07-1997 09-07-2002 14-07-1998	
US 6023002	A 08-02-2000	AU 7691198 A EP 1051381 A1 JP 2002501035 T WO 9937598 A1	09-08-1999 15-11-2000 15-01-2002 29-07-1999	
WO 0105468	A 25-01-2001	AU 6223600 A EP 1261398 A2 WO 0105468 A2 US 6478379 B1	05-02-2001 04-12-2002 25-01-2001 12-11-2002	
US 5562861	A 08-10-1996	US 5611210 A US 5695688 A AT 193903 T AU 681640 B2 AU 6358794 A BR 9405991 A CA 2157567 A1 CN 1122606 A ,B DE 69424935 D1 EP 0687287 A1 JP 8507524 T RU 2140955 C1 WO 9420588 A1 US 5605647 A US 5685915 A US 5444102 A US 5674451 A US 5716549 A	18-03-1997 09-12-1997 15-06-2000 04-09-1997 26-09-1994 26-12-1995 15-09-1994 15-05-1996 20-07-2000 20-12-1995 13-08-1996 10-11-1999 15-09-1994 25-02-1997 11-11-1997 22-08-1995 07-10-1997 10-02-1998	
US 2730543	A 10-01-1956	NONE		
EP 0562858	A 29-09-1993	US 5278342 A US 5196600 A AT 186527 T AU 669604 B2 AU 5777894 A	11-01-1994 23-03-1993 15-11-1999 13-06-1996 22-09-1994	

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			
		International Application No. PCT/US 01/44256	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0562858	A	BR 9401152 A CA 2118828 A1 CN 1100711 A ,B DE 69326970 D1 DE 69326970 T2 EP 0562858 A1 ES 2139626 T3 JP 6298693 A	01-11-1994 16-09-1994 29-03-1995 16-12-1999 29-06-2000 29-09-1993 16-02-2000 25-10-1994
JP 07025803	A	27-01-1995	JP 2589917 B2
US 3557294	A	19-01-1971	NONE
US 3943256	A	09-03-1976	BE 813867 A1 FR 2233986 A1 GB 1469423 A US 3976788 A ZA 7403055 A
			16-08-1974 17-01-1975 06-04-1977 24-08-1976 27-08-1975

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 01/44256

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 01 A4256

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-9

A method for extinguishing a fire and a fire extinguishing agent comprising a saturated, fluorinated C4 or C5 hydrofluoroether, or an unsaturated, fluorinated C4 or C5 hydrofluoroether

2. Claims: 10-12

A method of making saturated, fluorinated C4 or C5 hydrofluoroether

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ロビン , マーク , エル .

アメリカ合衆国 , インディアナ州 47906 , ウエスト ラファイエット , ヒルサイド
レイン 5415

F ターム(参考) 2E191 AA01 AB02

4H006 AA02 AB80 AC30 AC43 BA02 BA29 BA69 BD70 BE01 BE53
GN21 GP01 GP20
4H039 CA61 CF10