



No. 13-109639- -00000-0000

Fecha: 2013-04-30 17:12:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO ESPUMAS ACUOSAS CONTRA INCENDIOS CON CONTENIDO
REDUCIDO DE FLUOR

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE TYCO FIRE PRODUCTS LP.

DOMICILIO 1400 Pennbrook Parkway, Lansdale Pennsylvania 19446
Estados Unidos de America

74. APODERADO JERONIMO CASTILLO BONILLA

22. BOGOTA D.C., _____

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-109639- -00000-0000 Fecha: 2013-04-30 17:12:26 Tra. 11 PATENTEIYII Act. 411 PRESENTACION Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Eve: 378 FASENACIONALI Folios: 60 ación
--	---

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2011/054628	Fecha Octubre 3,2011
Publicación Internacional No.		WO 2012/045080 A1	Fecha Abril 5, 2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
ESPUMAS ACUOSAS CONTRA INCENDIOS CON CONTENIDO REDUCIDO DE FLÚOR			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
A62D 1/00 (2006.01)			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
1. TYCO FIRE PRODUCTS LP.			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		1400 Pennbrook Parkway	
CIUDAD		Lansdale	
DEPARTAMENTO/ESTADO		Pennsylvania 19446	
PAÍS DE RESIDENCIA		Estados Unidos de América	
No. TELÉFONO			
CORREO ELECTRÓNICO			
NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN			
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. BOWEN		- Martina E.	- Estadounidense
2. XIE		- Yuan	- China
3. HAVELKA-RIVARD		- Pamela A.	- Estadounidense
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1.Estados Unidos	- Wisconsin	- Marinette	- 733 Owena Street
2.Estados Unidos	- Wisconsin	- Marinette	- 1200 University Dr., Apt 12
3.Estados Unidos	- Michigan	- Wallace	- N3320 County Road 577
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
CASTILLO BONILLA		JERONIMO	C.C. 79.462.057 T.P. 104167
DIRECCIÓN		Calle 93A No. 14 – 17 Oficina 311	
CIUDAD		Bogotá D.C.	
PAÍS		Colombia	
No. TELÉFONO		236 34 93 / 236 34 09	
CORREO ELECTRÓNICO		info@pcastillopineda.com	
No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL			

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN 1. Estados Unidos		CÓDIGO PAÍS US	(31) NÚMERO 61/389.027	(32) FECHA (AAAA/MM/DD) 2010/10/01
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐				
Universidades públicas o privadas ☐				
Entidades sin ánimo de lucro ☐				
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si la calidad no es obvia al leer el peticionario)				
				
17	ANEXOS			
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica		
1. ☒ Descripción N° de folios:		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.		
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones:		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.		
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas		
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas		
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.		
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.		
		Universidades públicas o privadas		
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación		
		Entidades sin ánimo de lucro		
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.		
		☐ Hoja de información complementaria.		
		☐ Otros, especificar		
		14. ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.		
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.		
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.		
		17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.		

ESPUMAS ACUOSAS CONTRA INCENDIOS CON CONTENIDO REDUCIDO DE FLÚOR

DATOS DE PRIORIDAD E INCORPORACIÓN POR REFERENCIA

[0001] Esta solicitud internacional reclama el beneficio de la prioridad a la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos no. 61/389,027, presentada el 1 de octubre de 2010, titulada "Espumas Acuosas contra Incendios, con Contenido Reducido de Flúor", cuyo contenido se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

ARTE PREVIO

[0002] Los concentrados de espuma contra incendios contienen mezclas de surfactantes, los cuales actúan como agentes espumantes, junto con disolventes y otros aditivos que imparten las propiedades químicas y mecánicas deseadas para la espuma. Los concentrados se mezclan con agua *in situ* y se espuman por medios mecánicos, y la espuma resultante se proyecta sobre el fuego, típicamente sobre la superficie de un líquido en llamas. Normalmente los concentrados se usan en una concentración de alrededor de 1-6%.

[0003] Los concentrados de espuma que forma una película acuosa (AFFF - *aqueous film-forming foam*) se diseñan para esparcir una película acuosa sobre la superficie de líquidos de hidrocarburos, la cual aumenta la velocidad a la cual puede extinguirse el fuego. Esta propiedad de propagación se hace posible mediante el uso de surfactantes de perfluoroalquilo en la AFFF, los cuales producen valores de tensión superficial muy bajos en solución (15-20 dinas cm⁻¹), permitiendo en esa forma que la solución acuosa se propague sobre la superficie de líquidos de hidrocarburos.

[0004] Sin embargo, las espumas AFFF típicas no son efectivas sobre fuegos causados por combustibles miscibles en agua, tales como alcoholes de bajo peso molecular, acetonas y ésteres, y similares, porque la miscibilidad del disolvente lleva a la disolución y la destrucción de la espuma por el combustible. Para abordar este problema, se utilizan concentrados de AFFF resistentes al alcohol (ARAFFF - *alcohol resistant AFFF*), los cuales contienen un polímero hidrosoluble que se precipita en contacto con un combustible miscible en agua, creando una capa protectora entre el combustible y la espuma. Polímeros hidrosolubles típicos usados en ARAFFF son polisacáridos, tales como gomas xantanas. Las espumas ARAFFF son efectivas sobre combustibles de hidrocarburos y combustibles

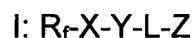
hidrosolubles.

[0005] Los concentrados de AFFF convencionales contienen mezclas de surfactantes de perfluoroalquilo y no fluorados, cada uno de los cuales puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfotérico, disolventes tales como glicoles y/o glicol éteres, y aditivos menores tales como agentes quelantes, reguladores de pH, inhibidores de corrosión y similares. Varios concentrados de AFFF se describen en, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos no. 3,047,619; 3,257,407; 3,258,423; 3,562,156; 3,621,059; 3,655,555; 3,661,776; 3,677,347; 3,759,981; 3,772,199; 3,789,265; 3,828,085; 3,839,425; 3,849,315; 3,941,708; 3,957,075; 3,957,657; 3,957,658; 3,963,776; 4,038,198; 4,042,522; 4,049,556; 4,060,132; 4,060,489; 4,069,158; 4,090,976; 4,099,574; 4,149,599; 4,203,850; y 4,209,407. Los concentrados de ARAFFF se describen en, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos no. 4,060,489; la Patente de los Estados Unidos no. 4,149,599 y la Patente de los Estados Unidos no. 4,387,032.

BREVE RESUMEN

[0006] Se proveen concentrados de una composición contra incendios, que forma una película acuosa, los cuales contienen una cantidad efectiva de un surfactante de perfluoroalquilo, una cantidad efectiva de un agente estabilizador de espuma, y una cantidad efectiva de por lo menos un surfactante no fluorado. El surfactante de perfluoroalquilo es un surfactante de perfluoroalquilo C₆ zwitteriónico o aniónico monomérico, que tiene un peso molecular menor de 800 daltons. La composición tiene menos de 0,8 % F, y está sustancialmente libre de cualquier surfactante que contenga un grupo perfluoroalquilo con más de 6 átomos de carbono. La composición cumple la Especificación del Ejército de los Estados Unidos MIL-F-24385F.

[0007] El surfactante de perfluoroalquilo puede tener una estructura representada por la fórmula I:



donde R_f es un perfluoroalquilo C₆ de cadena recta o ramificada;

X es un alquileo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada, o un alquenileo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada que contiene 1 o 2 grupos funcionales alqueno (*alkene moieties*);

Y es -S-CH₂CH(R¹)CON(R²)-; -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-; -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; o -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;

L es un alquileo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada, donde un

átomo de carbono en la cadena puede reemplazarse opcionalmente por $-N(R^6)(R^7)-$; y

Z es $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_3^-$, o $-\text{CO}_2^-$,

donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 y R^7 , independientemente pueden ser H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena recta o ramificada, y R^5 puede ser H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena recta o ramificada o trialquilsililo. Ventajosamente, la composición no contiene una cantidad efectiva de un surfactante perfluorado que no cumple con la fórmula I, aunque, en ciertas modalidades, la composición puede contener una cantidad efectiva de un agente estabilizador de espuma, fluorado, que contiene 3 a 7 átomos de carbono perfluorados.

[0008] En modalidades específicas de la composición, Y puede ser $-\text{S}-\text{CH}_2\text{C}(R^1)\text{CON}(R^2)-$, por ejemplo donde R^1 puede ser H o alquilo de cadena recta y R^2 puede ser H. En modalidades adicionales, Y puede ser $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(R^3)(R^4)-$, donde, por ejemplo, R^3 y R^4 son H o metilo. En todavía otras modalidades, Y puede ser $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{N}(R^3)(R^4)-$, donde, por ejemplo, R^3 y R^4 pueden ser H o metilo, y R^5 puede ser H o trialquilsililo. En aún más modalidades, Y puede ser $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{S}-$, donde, por ejemplo, R^5 puede ser H o trialquilsililo. En otras modalidades, Y puede ser $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{N}(R^3)(R^4)-$, donde, por ejemplo, R^3 y R^4 pueden ser H o metilo, y R^5 puede ser H o trialquilsililo. En todavía otras modalidades, Y puede ser $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{S}-$, donde R^5 puede ser H o trialquilsililo.

[0009] En cualquiera de estas modalidades, puede utilizarse más de un surfactante de perfluoroalquilo de fórmula I.

[0010] En modalidades particulares del concentrado, el surfactante no fluorado puede ser un surfactante aniónico y/o el agente estabilizador de espuma puede ser un glicol éter. Además, la composición puede contener un inhibidor de corrosión.

[0011] En cualquiera de estas modalidades, la composición puede contener igualmente un alquilpoliglicósido, por lo general en una cantidad de alrededor de 0,3 a alrededor de 7%. En modalidades adicionales, la composición puede contener asimismo una goma de polisacárido, normalmente en una cantidad de alrededor de 0,1 a alrededor de 5%.

[0012] En una modalidad específica de la composición, el agente estabilizador de espuma está presente en una cantidad de 1-50%, el surfactante no fluorado está

presente en una cantidad de 0,1 a 30%, y el surfactante de perfluoroalquilo o la mezcla de surfactantes de fórmula I está presente en una cantidad de 0,5 a 20%.

[0013] Se proveen asimismo espumas contra incendios, que contienen una composición, como se describe más arriba, y agua o un líquido acuoso. En modalidades específicas, el líquido acuoso puede ser agua salobre o agua de mar.

[0014] Las composiciones, como se describen más arriba, pueden usarse en métodos de elaborar una espuma contra incendios, donde la composición se espuma con agua o un líquido acuoso. En modalidades específicas, el líquido acuoso puede ser agua salobre o agua de mar.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0015] Hasta hace poco, espumas que forman una película acuosa, las cuales se usaban para combatir incendios, contenían invariablemente surfactantes con cadenas perfluoroalquilo donde el grupo perfluoroalquilo era por lo menos un grupo perfluorooctilo. Se creía que un surfactante requería por lo menos un grupo funcional perfluorooctilo para proporcionar los atributos fisicoquímicos necesarios para una formación de espuma eficiente y persistente para aplicaciones de combatir incendios. Véase W003/049813. No obstante, se ha demostrado que los grupos funcionales perfluorooctilo son ambientalmente persistentes y se acumulan en los hígados de los animales de ensayo, lo cual acarrea exigencias para la reducción progresiva de materiales que contienen un grupo perfluorooctilo. Recientes esfuerzos regulatorios como el Programa de Responsabilidad de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos y las directivas de la CE, concernientes a surfactantes perfluorados con homólogos más altos a base de telómeros, han buscado desestimular el uso de surfactantes con contenido de perfluorooctilo. En respuesta, se han desarrollado varios surfactantes que contienen grupos funcionales perfluorohexilo (designados comúnmente como "C₆") que son menos persistentes en el medio ambiente, y aparentemente tampoco se acumulan biológicamente en la misma manera. Véase Patente de los Estados Unidos no. 5,688,884.

[0016] Aunque se ha informado que los fluorosurfactantes C₆ son satisfactorios para aplicaciones menos exigentes, tales como soluciones limpiadoras, la reducción en longitud de la cadena perfluoroalquilo acarrea desafortunadamente una disminución en la capacidad de formar espumas persistentes y duraderas con las propiedades necesarias para combatir efectivamente los incendios. En

consecuencia, los concentrados de AFFF y ARFFF, en los que el surfactante perfluorooctilo se reemplaza por un compuesto C₆ equivalente, no están en condiciones de satisfacer los requerimientos de las normas internacionales y estadounidenses para aplicaciones contra incendios.

[0017] Para contrarrestar esta pérdida de actividad, los fabricantes se han visto obligados a incrementar la concentración de fluorosurfactante en concentrados de AFFF y/o a usar surfactantes oligoméricos, en los cuales múltiples grupos perfluoroalquilo se unen covalentemente a moléculas portadoras poliméricas cortas. Véase WO01/030873. En ambos casos la concentración total de átomos de flúor (calculados sobre una base porcentual en peso) permanece en un nivel indeseablemente alto.

[0018] Desafortunadamente, hasta el momento no ha sido posible preparar composiciones que contengan grupos perfluoroalquilo que sean más cortos que el perfluorooctilo, pero aún así conserven las propiedades necesarias para permitir la preparación de AFFF efectiva en el "estándar industrial" de niveles de flúor. Inesperadamente se ha descubierto ahora que pueden prepararse ciertos fluorosurfactantes que contienen grupos funcionales perfluoro C₆, los cuales pueden usarse para reemplazar grupos funcionales perfluoro C₈, permitiendo la preparación de AFFF. Por lo demás, incluso más inesperadamente, estos fluorosurfactantes pueden usarse para preparar concentrados de AFFF que son todavía efectivos incluso cuando se espuman con agua con un alto contenido de sal, v.g. agua de mar o agua salobre.

[0019] Los fluorosurfactantes C₆ que proporcionan estas propiedades altamente deseables, e inalcanzables hasta ahora, son monoméricos, lo cual, en el presente contexto, se entenderá que se refiere a moléculas que tienen una estructura única, claramente definida, por oposición a composiciones de surfactante multimérico en las que grupos funcionales, que contienen perfluoroalquilo, se enlazan covalentemente a moléculas portadoras oligoméricas o poliméricas. Tales composiciones multiméricas contienen surfactantes con un rango de pesos moleculares y una correspondiente variedad de estructuras moleculares y composiciones. Más aún, la mayoría de los perfluorosurfactantes convencionales contienen mezclas de diferentes longitudes de cadena (típicamente C₂, C₄, C₆, C₈ etc.) como resultado del proceso de telomerización utilizado en su preparación. Los presentes surfactantes fluorados monoméricos están esencialmente libres de grupos perfluoroalquilo de otras longitudes de cadena. En consecuencia, por ejemplo, un surfactante C₆ monomérico está esencialmente libre de C₂, C₃, C₄, C₅, C₇, C₈, etc.

[0020] Ventajosamente los fluorosurfactantes C₆ monoméricos tienen un peso molecular de menos de 800 Daltons, lo cual los distingue aún más de las composiciones multiméricas descritas más arriba. Más aún, cuando los fluorosurfactantes C₆ monoméricos se formulan con una cantidad efectiva de un agente estabilizador de espuma, por ejemplo, un glicol éter, y una cantidad efectiva de un surfactante no fluorado, los concentrados resultantes satisfacen los rigurosos requerimientos de la Especificación del Ejército de los Estados Unidos MIL-F-24385F para combatir incendios con una concentración en la que la concentración final de átomos de flúor sobre una base porcentual en peso es menor que 0,8%. Este nivel de desempeño con bajas concentraciones de flúor no tiene precedentes y puede lograrse con una composición que está sustancialmente libre de cualquier fluorosurfactante que contiene cadenas de perfluorooctilo (o más largas). En el presente contexto, una composición está sustancialmente libre de un componente cuando ese componente está presente, como mucho, en niveles trazadores (impureza), que son demasiado bajos para afectar materialmente las propiedades de la composición. Los fluorosurfactantes C₆ pueden ser zwitteriónicos o aniónicos.

[0021] Los fluorosurfactantes C₆ monoméricos pueden representarse por la Fórmula I:



donde R_f es un perfluoroalquilo C₆ de cadena recta o ramificada, X es un alquileo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada, o un alquenileno C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada, que contiene 1 o 2 grupos funcionales alqueno;

Y es -S-CH₂CH(R¹)CON(R²)-; -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-; -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; o -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;

L es un alquileo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada, en donde un átomo de carbono en la cadena puede reemplazarse opcionalmente por -N(R⁶)(R⁷)-; y

Z es -OSO₃⁻, -SO₃⁻, o -CO₂⁻.

[0022] En los compuestos de fórmula I, cada R¹, R², R³, R⁴, R⁶ o R⁷ independientemente pueden ser H o alquilo C₁-C₆ de cadena recta o ramificada, y R⁵ puede ser H o alquilo C₁-C₆ de cadena recta o ramificada o trialquilsililo.

[0023] Tal como se emplea aquí, el término "grupo alquilo" o "alquilo" incluye

radicales de cadena de carbono recta o ramificada. El término "alquilenos" se refiere a un di-radical de un alcano sustituido o no sustituido. Por ejemplo, un "alquilo C₁-C₆" es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupo alquilo C₁-C₆ de cadena recta incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, y n-hexilo. Ejemplos de grupos alquilo de cadena ramificada incluyen, pero no se limitan a, isopropilo, *terc*-butilo, isobutilo, etc. Ejemplos de grupos alquilenos incluyen, pero no se limitan a, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, y -(CH₂)₃. Los grupos alquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos, según lo indicado. Ejemplos de alquilo sustituido incluyen haloalquilo, tioalquilo, aminoalquilo, y similares. Los grupos alquilenos pueden ser sustituidos o no sustituidos, según lo indicado.

[0024] Ciertos compuestos, como se describe aquí, pueden existir en muchas formas cristalinas o amorfas (es decir, como polimorfos). En general, todas las formas físicas son equivalentes para los usos contemplados aquí y pretenden incluirse dentro del ámbito de las presentes composiciones y métodos descritos aquí.

[0025] Será evidente a una persona versada en el arte que ciertos compuestos, tal como se describe aquí, pueden existir igualmente en formas tautoméricas, y que todas esas formas tautoméricas de los compuestos se encuentran dentro del ámbito de las composiciones descritas aquí. Análogamente, en la medida en que los compuestos descritos aquí contienen átomos de carbono asimétricos (centros ópticos) o enlaces dobles; se pretende que todos los racematos, diastereómeros, isómeros geométricos e isómeros individuales (v.g., enantiómeros separados) estén comprendidos en el ámbito de los compuestos.

[0026] En modalidades específicas del compuesto de fórmula I, Y puede ser -S-CH₂C(R¹)CON(R²)-, por ejemplo, donde R¹ puede ser H o alquilo de cadena recta y R² puede ser H. Y puede ser igualmente -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)- donde, por ejemplo, R³ y R⁴ son H o metilo. En otras modalidades, Y puede ser -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-, donde, por ejemplo, R³ y R⁴ pueden ser H o metilo, y R⁵ puede ser H o trialkylsililo. En todavía otras modalidades, Y puede ser -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-, donde, por ejemplo, R⁵ puede ser H o trialkylsililo. En modalidades adicionales, Y puede ser -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-, donde, por ejemplo, R³ y R⁴ pueden ser H o metilo, y R⁵ puede ser H o trialkylsililo. En aún otras modalidades, Y puede ser -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-, donde R⁵ puede ser H o trialkylsililo.

[0027] La persona de habilidad en el arte reconocerá que la descripción de los surfactantes por la fórmula R_F-X-Y-L-Z incluye cada una de las posibles combinaciones de R_F-X-Y-L-Z como si se expusieran separadamente, tomando en

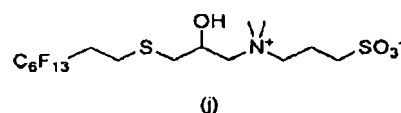
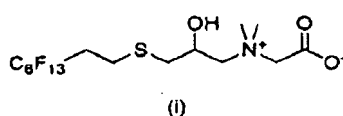
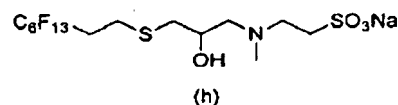
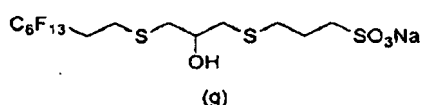
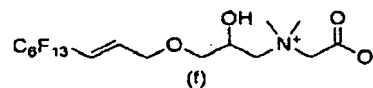
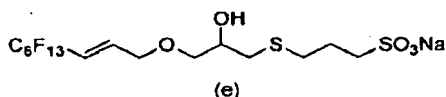
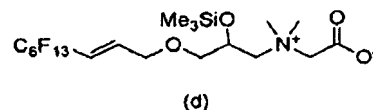
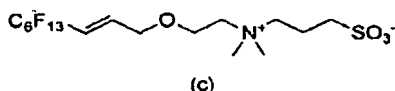
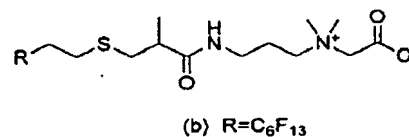
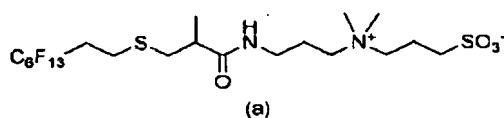
cuenta las valencias de cada átomo, a menos que específicamente se describa otra cosa. Por ejemplo, los surfactantes incluyen compuestos con las siguientes combinaciones de elementos:

R _f	X	Y	L	Z
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂ ⁻

	-(CH=CH)- CH ₂ -			
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ ⁻	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)-	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)-	-SO ₃ ⁻

	CH ₂ -		(CH ₂) ₂₋₃	
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ o -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃ N(R ⁶)(R ⁷)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂

Ejemplos específicos de los compuestos de Fórmula I incluyen pero no se limitan a los compuestos (a)-(j):



[0028] La persona de habilidad en el arte reconocerá que puede emplearse más de un surfactante de perfluoroalquilo de fórmula I cuando se prepara el concentrado de AFFF. Normalmente el surfactante o mezcla de surfactantes de fórmula I está presente en una cantidad de alrededor de 0,5% a alrededor de 20% en peso.

[0029] En modalidades particulares del concentrado, el surfactante no fluorado puede ser un surfactante aniónico. Surfactantes aniónicos apropiados incluyen compuestos bien conocidos en el arte, por ejemplo: alquil sulfatos de cadena media a larga, alquil éter sulfatos, alquil sulfonatos, sales de ácidos grasos tales como decil sulfato, alquil fosfatos y similares.

[0030] La composición puede contener asimismo uno o más agentes estabilizadores de espuma. Tales agentes son bien conocidos en el arte e incluyen glicol éteres, incluyendo dietilen glicol éteres (carbitoles), tales como butil carbitol. El agente estabilizador de espuma está presente en una cantidad de alrededor de 1% a alrededor de 50%.

[0031] La composición puede contener además uno o más inhibidores de corrosión que minimizan la corrosión en los tanques de almacenamiento y tuberías, en los cuales pueden almacenarse los concentrados durante períodos prolongados. Los inhibidores de corrosión apropiados son bien conocidos en el arte, e incluyen compuestos tales como toliltriazol. Por lo general, el inhibidor de corrosión está presente en la concentración mínima (alrededor de 0-2%) requerida para inhibir la corrosión en la medida deseada, aunque pueden emplearse

concentraciones más elevadas.

[0032] La composición puede contener igualmente un surfactante alquilpoliglicósido. Los alquilpoliglicósidos apropiados incluyen aquellos descritos en la Patente de los Estados Unidos no. 4,999,119, la cual se incorpora aquí por referencia en su totalidad. Generalmente el alquilpoliglicósido está presente en una cantidad de alrededor de 0,3 a alrededor de 7%.

[0033] Ventajosamente la composición contiene un polímero hidrosoluble de alto peso molecular, tal como una goma de polisacárido. Cuando una AFFF que contiene tal goma se aplica a un fuego alimentado por un líquido hidrofílico, la goma se precipita en contacto con el líquido hidrofílico y forma una capa protectora, conocida como una esterilla gelatinosa (*a gelatinous mat*), la cual impide la descomposición de la espuma. Por lo general, la goma está presente en una cantidad de alrededor de 0,1 a alrededor de 5%.

[0034] En una modalidad específica de la composición, el agente estabilizador de espuma está presente en una cantidad de 1-50%, el surfactante no fluorado está presente en una cantidad de 0,1 a 30% y el surfactante de perfluoroalquilo o la mezcla de surfactantes de fórmula I está presente en una cantidad de 0,5 a 20%.

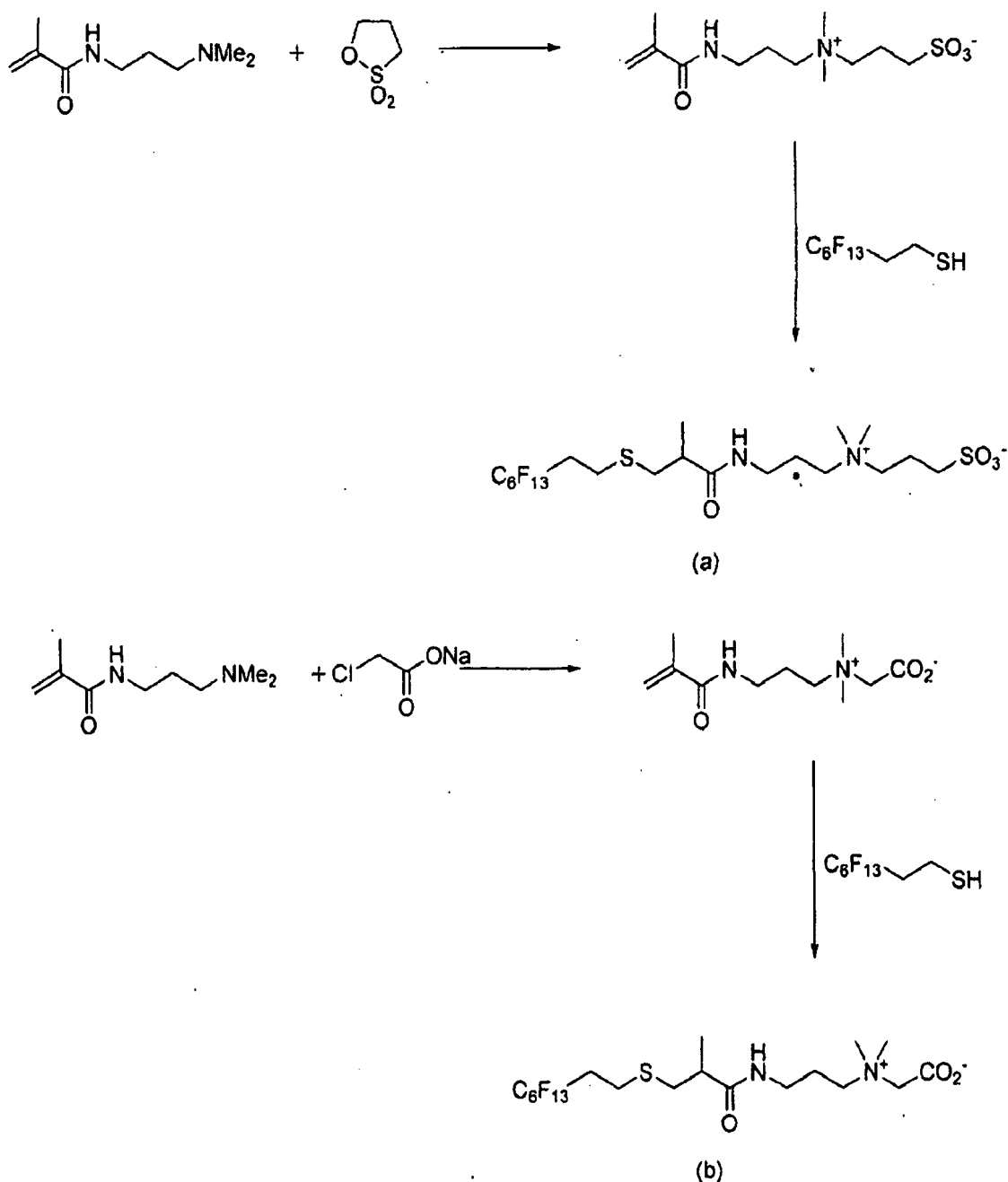
[0035] Se proveen asimismo espumas contra incendios, que contienen una composición como se describe más arriba, y un líquido acuoso. Normalmente el líquido acuoso es agua. En modalidades específicas, el líquido acuoso puede ser agua salobre o agua de mar.

[0036] Las composiciones como se describe más arriba pueden usarse en métodos de fabricar una espuma contra incendios, donde la composición se espuma con un líquido acuoso, por ejemplo agua. En modalidades específicas, el líquido acuoso puede ser agua salobre o agua de mar.

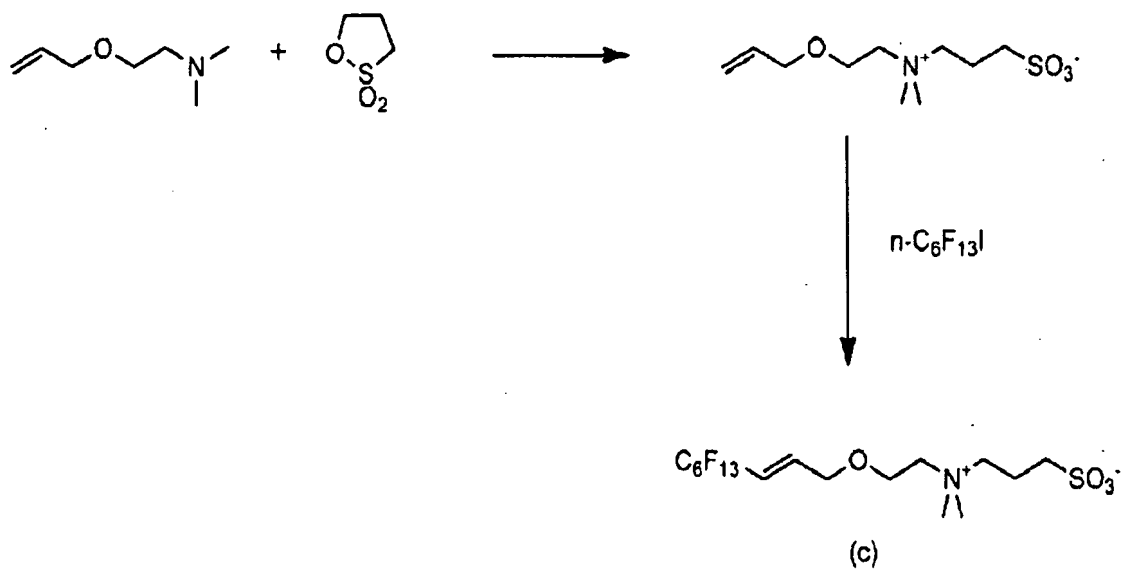
Preparación de Moléculas de Fórmula I

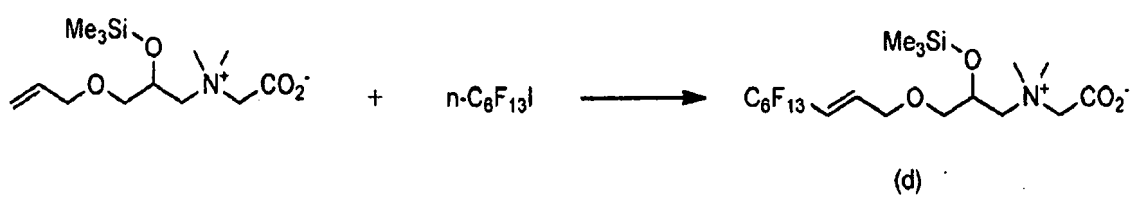
[0037] Las moléculas de Fórmula I pueden prepararse por métodos que son bien conocidos en el arte. Por ejemplo, los compuestos tales como (a) y (b) (compuestos donde Y en Fórmula I es $-S-CH_2CH(R^1)CON(R^2)-$), que contienen una amida, que porta un tioéter con contenido de fluorocarbono sustituido en la posición 3, pueden prepararse fácilmente mediante la adición de Michael del tiol a una acrilamida apropiada. El precursor de la acrilamida puede prepararse por apertura del anillo nucleofílico de una sultona. Métodos de preparar tales

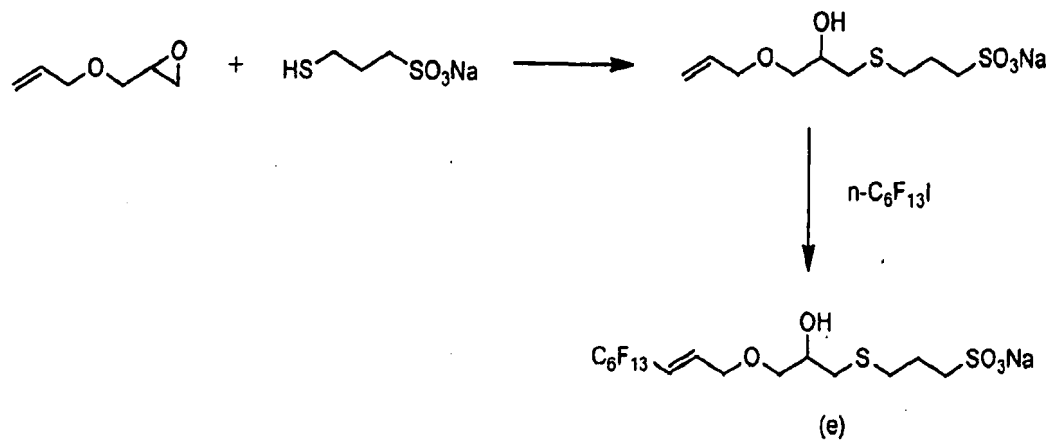
moléculas se describen *inter alia* en la Patente de los Estados Unidos no. 4,098,811. Esquemas apropiados de reacción para preparar los compuestos (a) y (b) son:

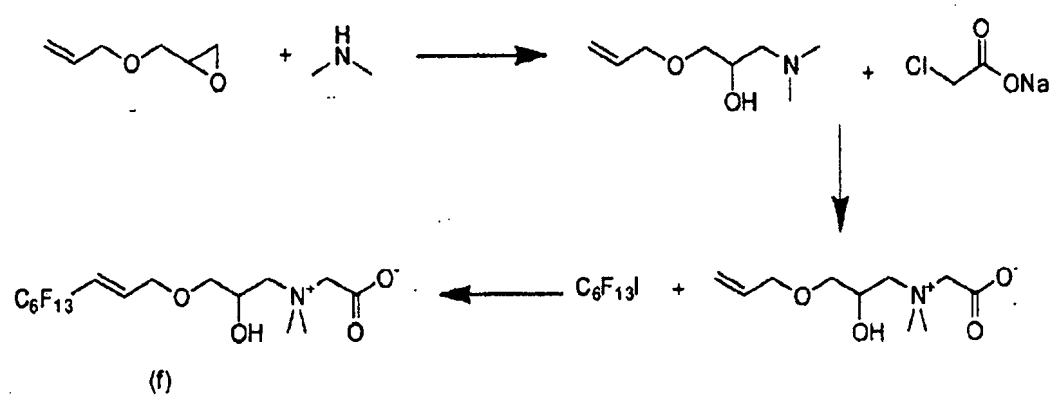


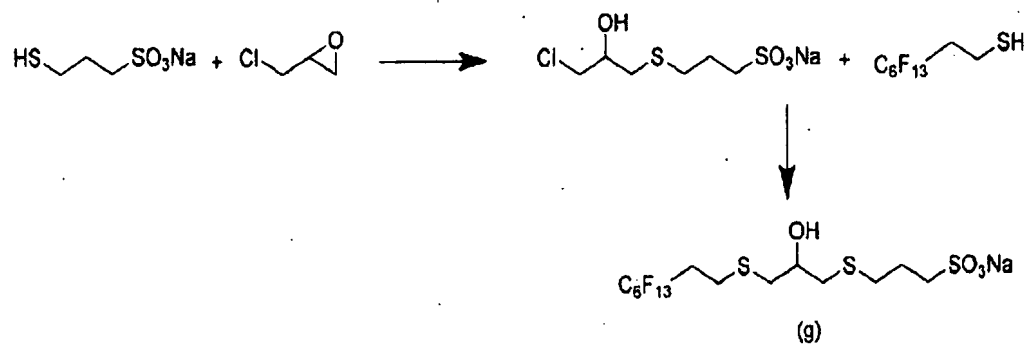
[0038] Compuestos tales como (c)-(f) donde el grupo funcional perfluoro se agrega a un doble enlace pueden prepararse convenientemente utilizando una adición-eliminación de un yoduro de perfluoroalquilo a un compuesto insaturado usando un iniciador de radical tal como Rongalite (HOCH₂SO₂Na), como se ilustra esquemáticamente a continuación:

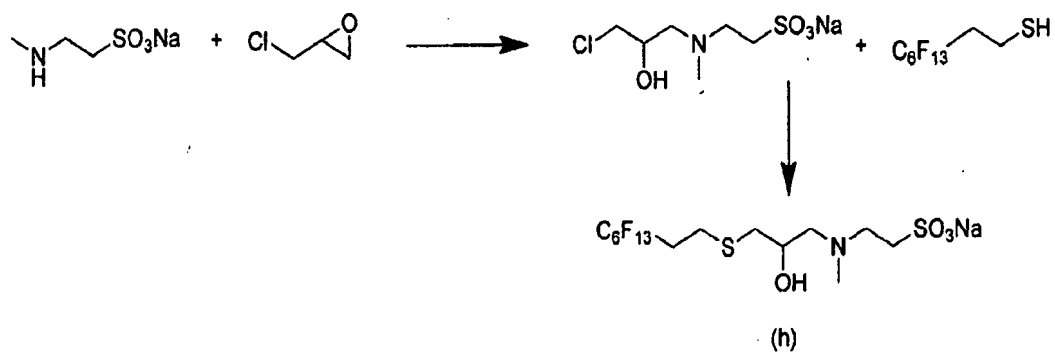


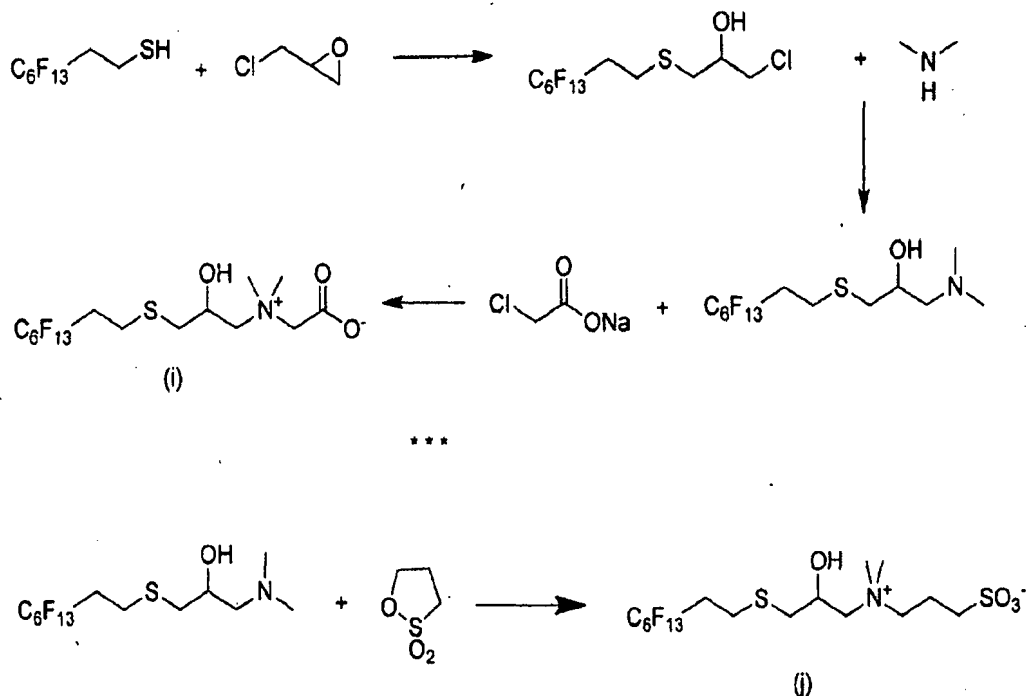












(Preparados como se indica más arriba)

[0039] Moléculas tales como (g)-(j) pueden prepararse también por reacciones de apertura de anillo nucleofílico de epóxidos, por ejemplo, con tioles o aminas, para producir compuestos hidroxilo que pueden elaborarse posteriormente usando métodos que son conocidos en el arte.

[0040] Ventajosamente, la composición no contiene una cantidad efectiva de un surfactante perfluorado que no cumple con la fórmula I, aunque en ciertas modalidades, la composición puede contener una cantidad efectiva de un agente estabilizador de espuma, fluorado, que contiene 3 a 7 átomos de carbono perfluorados.

[0041] Detalles específicos de métodos ejemplares de preparar estos compuestos se proveen en los Ejemplos que siguen.

Preparación y Uso de Concentrados de AFFF

[0042] Los componentes enumerados más arriba se mezclaron para preparar un concentrado de espuma que forma una película acuosa. Este concentrado puede mezclarse luego con agua, normalmente como una solución al 3%, y espumarse usando mecanismos bien conocidos en el arte.

[0043] El concentrado, luego de la dilución con agua y aireación, produce una espuma que forma una película acuosa, la cual se aplica a un cuerpo de líquido inflamable tal como un derrame o estanque que esté en llamas o sujeto a ignición.

La espuma extingue el líquido en llamas, e impide la ignición adicional proporcionando un manto para cubrir la superficie del combustible y excluir la presencia de aire. Las composiciones de espuma que forma película, tales como las descritas aquí son particularmente deseables para extinguir incendios que involucran combustibles inflamables, tales como gasolina, nafta, aceites diesel, fluidos hidráulicos, petróleo y demás hidrocarburos, y pueden utilizarse igualmente para extinguir incendios que involucran un disolvente polar (incluyendo acetona, etanol, y similares) mediante la adición de polímeros apropiados de alto peso molecular, tales como gomas xantanas, como se describe más arriba y se describe igualmente en las Patentes de los Estados Unidos no. 4,536,298 y 5,218,021.

[0044] Los concentrados, cuando se diluyen con agua y se airean, producen una espuma-aire de baja densidad, la cual se esparce rápidamente en la superficie de un cuerpo de combustible hidrocarburo, u otro líquido inflamable, formando un manto sobre el combustible o el líquido. A medida que la espuma (en la superficie del líquido inflamable) se drena, se forma una película que si se altera o rompe, tiende a reformarse para sellar el vapor caliente que emana del líquido inflamable, extinguendo en esa forma el fuego. Aunque los surfactantes de hidrocarburo pueden formar un manto de espuma, los vapores del líquido inflamable pueden subir (*may wick*) a través de la espuma y volver a hacer ignición. Las espumas que comprenden fluorosurfactantes reducen la capacidad del líquido inflamable de subir a través de la película y, en consecuencia, impiden la re-ignición.

[0045] A medida que agua a presión pasa a través de una manguera de incendios, típicamente 3 por ciento en volumen de la composición de concentrado es inducida en la línea de la manguera por el efecto Venturi para formar una remezcla (o "premezcla") del concentrado diluido con agua. La premezcla se airea para producir una espuma mediante el uso de una boquilla de aspiración de aire, localizada en el extremo de salida de la manguera. El equipo que puede usarse para producir y aplicar estas espumas-aire acuosas es conocido en el arte y se describe también en publicaciones de la Asociación Nacional de Protección contra Incendios (*National Fire Protection Association*).

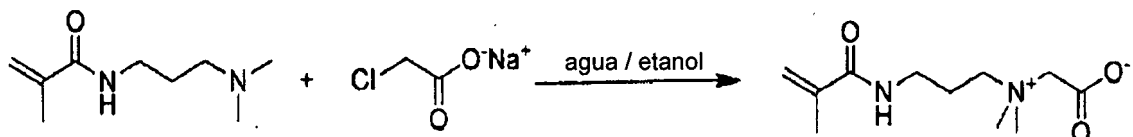
[0046] Preferiblemente, las composiciones se introducen en un fuego o llama en una cantidad suficiente para extinguir el fuego o la llama. Una persona de habilidad en el arte reconocerá que la cantidad necesaria de la composición extintora, necesaria para extinguir un riesgo particular, dependerá de la índole y la extensión del peligro.

[0047] Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar, mas no limitar, la invención reivindicada.

EJEMPLOS

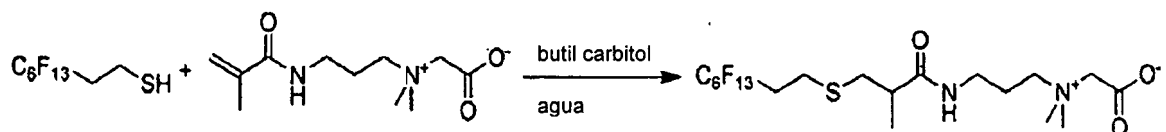
Ejemplo 1:

[0048] A. Preparación de 3-(metacrilamido) propil dimetil betaína



[0049] A un matraz de base redonda de 2L se agregaron 258 g (1,50 mol) de N-[3-(dimetilamino)propil]-metacrilamida (Aldrich, 99%), 190 g (1,60 mol) de cloroacetato de sodio, 1200 g de etanol y 60 g de agua. La mezcla de reacción se agitó bajo reflujo durante 2 días, durante los cuales se agregó periódicamente una solución de 3 g de NaOH en 6 ml de agua para mantener el pH de la solución de reacción alrededor de 8-9. Una vez completada la reacción, se eliminó sustancialmente el NaCl formado durante la reacción filtrando la mezcla de reacción a 60~70 °C. El filtrado se evaporó a sequedad y el producto crudo se utilizó directamente en el siguiente paso de reacción sin purificación posterior, asumiendo que la reacción había terminado.

[0050] B. Preparación de N-(carboximetil)-N,N-dimetil-3-[[1-oxo-2-metil-3-[[3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil]tio]propil]amino]-1-propano, sal interna:

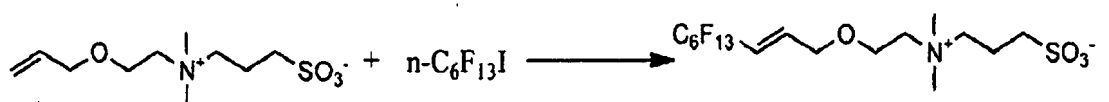


[0051] A un matraz de base redonda de 2L se agregaron 308 g (1,35 mol) de 3-(metacrilamido)propil dimetil betaína, 490 g (1,29 mol) de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctano tiol, 1000 g de H₂O y 250 g de butil carbitol. Se agregó ~1,0 g de NaOH para ajustar el pH de la solución de reacción a 8-9. La mezcla se agitó a 80-85°C durante 14-16 horas hasta que todo el tiol se consumió. La solución de reacción clara se enfrió a temperatura ambiente para producir 2100 g de una solución que contenía 15,32 % en peso de flúor, 12 % en peso de butil carbitol y 40 % en peso de contenido sólido.

Ejemplo 2**[0052] A. Preparación de [(N,N-dimetil)-aliloxietilamino]-propil sulfobetaina**

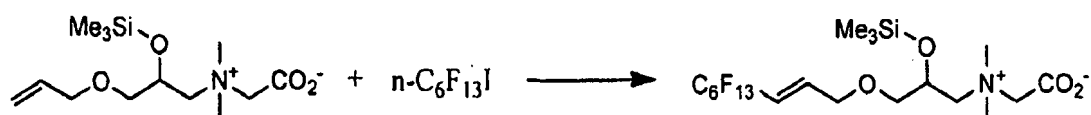
[0053] Una mezcla de alil-2-(N,N-dimetilamino)etil éter (11,88 g, 0,1 mol) y butil glicol (40 ml) se calentó a 60°C, y se agregó 1,3-propano sultona (11,56 g, 0,102 mol) gota a gota a la mezcla. La mezcla se agitó durante 1 hora a 60°C y, cuatro horas, más entre 105° y 110°C. Se agregó agua (2,0 ml) a la mezcla enfriando al mismo tiempo a 90°C, y la mezcla resultante se agitó a 95°C durante 2 horas para eliminar el exceso de sultona. Se agregó agua (35 ml) y la mezcla se agitó durante 1 minuto y se dejó reposar durante 15 minutos. La mezcla se extrajo con éter y la capa de agua se evaporó a sequedad bajo vacío. El producto crudo se purificó por cromatografía de columna, eluyendo con metanol/acetato de metilo, proporcionando el producto 1 (16,8 g, 72,75%) como un líquido viscoso transparente amarillento, el cual cristalizó como cristales en forma de agujas luego de reposar a temperatura ambiente durante 3 días.

[0054] B. Preparación de N-(propilsulfonato)-N,N-dimetil-2-[(2E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoro-2-nonen-1-il]oxi]etilamino]-1-propanio, sal interna



[0055] Yoduro de perfluoro n-hexilo (n-C₆F₁₃I, 17,84 g, 0,04 mol) y HOCH₂SO₂Na (0,31 g, 0,002 mol) se agitaron hasta que desapareció el color púrpura del yodo, luego de lo cual se agregaron 10,25 g (0,0408 mol) del producto 1, NaHCO₃ (3,36 g, 0,04 mol), agua (40 ml) y etanol (40 ml). La mezcla se agitó entonces a 75-80 °C durante 4 horas. Se agregó hidróxido de sodio (1,6 g, 0,04 mol) en 10 ml de agua y la mezcla de reacción clara se tornó café oscura. Después de 2 horas de agitar a 70~75°C se dejó reposar la solución durante la noche a temperatura ambiente. El producto crudo (24 g) se obtuvo después la filtración y la eliminación del disolvente *in vacuo*. La recristalización a partir de etanol proporcionó el producto purificado (9 g, 40%) como un sólido parduzco.

[0056] Ejemplo 3: Preparación de N-(carboximetil)-N,N-dimetil-3-[(2E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoro-2-nonen-1-il]oxi]2-(trimetilsiloxi)propilamino]-1-propanio, sal interna



[0057] Yoduro de perfluoro n-hexilo ($\text{n-C}_6\text{F}_{15}\text{I}$, 14,72 g, 0,033 mol) y Rongalite ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$, 0,254 g, 0,00165 mol) se agitaron hasta que desapareció el color púrpura del yodo, luego de lo cual se agregaron 9,83 g (0,034 mol) del producto 2, NaHCO_3 (2,77g, 0,033 mol), agua (50 ml) y etanol (50 ml). La mezcla se agitó entonces a 75-80 °C durante 4 horas. Se agregó hidróxido de sodio (1,32 g, 0,033 mol) en 10 ml de agua y la mezcla de reacción clara se tornó café oscura. Después de 2 horas de agitar a 70~75°C la reacción se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente. El producto crudo (23 g) se obtuvo luego de la filtración y la eliminación del disolvente *in vacuo*. Luego de la cromatografía de columna se obtuvieron 17 g (0,028 mol) de un sólido amarillento con un rendimiento aislado de 84,8%.

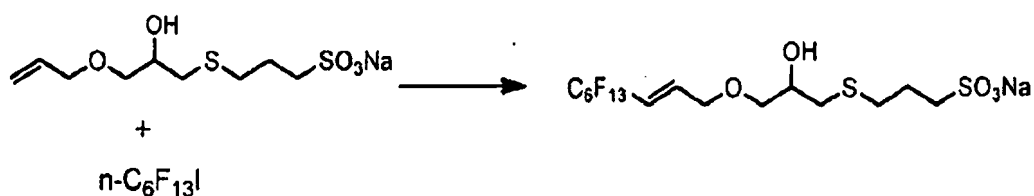
Ejemplo 4

[0058] A: Preparación de éter de 3-[2-propen-1-il]oxi-2-(hidroxi)propiltio)-propilsulfonato



[0059] A una mezcla de ácido 3-mercaptopropanosulfónico, sal de sodio (103 g, 0,52 mol) y 800 g de H₂O se agregó 0,9 g de NaOH para ajustar el pH de la solución a 8~9. Se agregaron 58,8 g (0,51 mol) de etil glicidil éter a temperatura ambiente durante 0,5 hora y la mezcla resultante se agitó entonces a 65-75°C durante la noche, luego de lo cual se agregó bicarbonato de sodio (43 g, 0,5 mol). Esta mezcla de reacción se llevó a cabo en crudo.

[0060] B: Preparación de éter de 3-[(2E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoro-2-nonen-1-il]oxi]2-(hidroxi)propiltio]propilsulfonato



[0061] Rongalite (0,8 g, 0,005 mol) y 34,6 g (0,1 mol) de n-C₆F₁₃ se agitaron hasta quedar incoloros y luego se agregaron a la mezcla de reacción cruda. La mezcla se agitó entonces a 75~80°C durante 4 horas. Se agregaron 20 g más de n-C₆F₁₃ hasta que la solución se tornó clara. Se agregó NaOH ((4,0 g, 0,1 mol), seguido por agitación a 70°C durante 2 horas. Se eliminó el disolvente *in vacuo* y el producto resultante se secó a 60°C en un horno. El producto se recristalizó a partir de etanol/agua para proporcionar 45 g de un sólido amarillento (rendimiento del 88%).

[0062] **Ejemplo 5: 3: Formulaciones y Resultados de Prueba**

[0063] Se preparó una solución concentrada usando butil carbitol (18,9 % en peso), lauril dipropionato (4,0% en peso), decil sulfato (1,6% en peso), tolitriazol (0,02% en peso), y agua (75,48% en peso). Tabla 1 describe la preparación del concentrado de AFFF usando los compuestos específicos de Fórmula I. Para efectos de comparación, se prepararon igualmente dos análogos del compuesto (b) mostrado más arriba mediante el método ejemplificado en el Ejemplo 1B. Estos compuestos se describen como los compuestos (k) (R = C₈F₁₇) y (1) (R= C₄F₉), respectivamente, en Tabla 2 más adelante. Todos los concentrados elaborados se basaron en un contenido de flúor, y los pesos calculados de los fluorosurfactantes se ajustaron en cuanto a pureza.

[0064] Tabla 1. Preparación en Laboratorio de Concentrados de Espuma contra Incendios

Compuesto	MW	%F	Carga en peso (g)	Solución Concentrada (g)	Agua (g)
(a)	672	37%	0,87	27	2,13
(b)	608	16%	1,95	27	1,05
(c)	569	43%	0,73	27	2,27
(d)	607	41%	0,78	27	2,22
(e)	610	11%	2,79	27	0,21
(f)	535	46%	0,69	27	2,31
(g)	600	36%	0,89	27	2,11
(h)	597	39%	0,82	27	2,18
(i)	539	20%	1,59	27	1,41
(j)	604	41%	0,78	27	2,22

[0065] Los concentrados resultantes se diluyeron en 97 partes de agua de mar, sintética, para formar una premezcla, se cargaron a un tanque, y el tanque se presurizó a 10 psi usando aire comprimido. Una cazoleta de prueba de 1 pie cuadrado se llenó con 500 mL de agua y 500 mL de heptano, se le prendió fuego y se dejó arder durante 10 segundos. Se generó espuma a través de una boquilla

de aspiración de aire y luego se aplicó al fuego producido por el heptano durante un máximo de 60 segundos. Se registraron los tiempos de extinción (Ext) y luego se puso en el centro de la cazoleta de prueba anti-incendio un pequeño vaso de llama directa (*a small burn back cup*). Se prendió fuego al vaso y se registró el tiempo que le tomó al fuego cubrir el 100% de la cazoleta como resistencia al choque de llama directa (BB - *burn back*). Los compuestos específicos de Fórmula I se compararon basándose en la extinción y en la resistencia al choque de llama directa.

[0066] Se determinó la calidad de la espuma poniendo 100 mL de pre-mezcla en un mezclador y se mezcló a la velocidad más baja durante 1 minuto. La espuma generada del mezclador se vertió en un cilindro graduado de 1000 mL y se registró el volumen. Se calculó la expansión de la espuma dividiendo el volumen registrado por el volumen inicial. Se registró un cuarto del tiempo de drenaje como el tiempo necesario para recoger 25 mL de líquido en el fondo del cilindro graduado. La siguiente tabla presenta los resultados.

[0067] Tabla 2. Resultados de la Prueba Anti-Incendio y Mediciones de la Calidad de la Espuma

Compuesto	Ext. (segundos)	BB (min:s)	EX (relación)	25% DT (min:s)	50% DT (min:s)
A	45	15:22	7	6:43	9:33
B	44	20:09	6,2	6:18	9:44
C	43	16:42	7,2	4:50	8:21
D	26	12:24	5,2	4:50	7:07
E	31	12:12	7,3	5:09	7:57
F	25	14:07	6,5	6:20	9:14
G	42	21:00	5,1	4:34	6:54
H	23	17:00	5,5	5:30	8:59
I	30	12:27	6,6	6:16	10:09
J	17	>30:00	7	6:43	10:20
K	24	>30:00	6,0	9:05	11:57
L	DNE	ND	5,4	4:40	7:03

DNE – No extinguió

ND – No Disponible

[0068] Los compuestos (a)-(j) funcionaron tan bien como el producto AFC-5A disponible en el comercio. El producto disponible en el comercio puede contener homólogos C₈ y fluoroestabilizadores. Se ha descubierto que eliminar tanto los homólogos C₈ como los fluoroestabilizadores afecta negativamente el desempeño anti-incendios de los productos. Los compuestos (a)-(j) se sometieron a prueba como fluorosurfactantes autónomos y los resultados iniciales de las pruebas anti-incendio indicaron que compuestos tales como los mostrados en la tabla pueden usarse como sustitutos de surfactantes fluorados aniónicos y anfotéricos, y como reemplazo de un fluoroestabilizador. Los experimentos de incendio a escala

completa demostraron que los compuestos (a)-(j) pueden usarse con un contenido de flúor significativamente reducido y satisfacer todavía criterios de aprobación de terceros, tales como los criterios aplicables del Underwriters Laboratory, las Especificaciones del Ejército de los Estados Unidos y del Reino Unido, así como las normas correspondientes establecidas por la Unión Europea.

[0069] Asimismo, los experimentos mostraron que las composiciones mantuvieron su desempeño en agua salobre y agua de mar, lo cual es difícil de lograr con los materiales existentes, disponibles en el comercio.

[0070] Los resultados del desempeño anti-incendio para la Prueba Anti-Incendio según Especificaciones del Ejército de los Estados Unidos F-24385 en gasolina regular demostraron además que los compuestos (a)-(j) pueden reemplazar un fluorosurfactante aniónico y un fluoroestabilizador con una reducción total del 25% en flúor. Los experimentos demostraron que una formulación que carece de un fluoroestabilizador convencional podría aún satisfacer las especificaciones de prueba. Los fluoroestabilizadores convencionales se usan por lo general para mejorar la resistencia al choque de llama directa y aumentar la longevidad de un producto de espuma. La capacidad de las composiciones de espuma, como se describe aquí, de satisfacer los requerimientos de la Prueba Anti-Incendio según las Especificaciones del Ejército de los Estados Unidos, en la ausencia de un fluoroestabilizador convencional, fue muy inesperada.

[0071] La Prueba Anti-Incendio según las Especificaciones del Ejército de los Estados Unidos exige asimismo que los productos de espuma contra incendios se prueben en una amplia gama de porcentajes proporcionales para garantizar que un producto débil o ricamente proporcionado pueda satisfacer aún los requerimientos de la prueba anti-incendio. Incluso proporcionada con la mitad de de la concentración con componentes activos reducidos, la formulación descrita más arriba satisfizo los requerimientos de prueba.

[0072] Experimentos adicionales con esta composición en la Prueba Anti-Incendio con Aspersores del Underwriters Laboratory (*UL Sprinkler Fire Test*) con una carga reducida de flúor arrojaron excelentes resultados basados en el grado de dificultad asociado con la especificación de inundación con agua de las pruebas con aspersores. Incluso con una reducción del 25% en flúor, la composición satisfizo los requisitos de extinción y resistencia al choque de llama directa de la UL Sprinkler Fire Test.

REIVINDICACIONES

Reivindicamos:

1. Un concentrado de una composición acuosa contra incendios, de película acuosa, que comprende:

(a) una cantidad efectiva de un surfactante de perfluoroalquilo C_6 monomérico, que tiene un peso molecular menor que 800 daltons, en donde el citado surfactante es zwitteriónico o aniónico;

(b) una cantidad efectiva de un agente estabilizador de espuma, y

(c) una cantidad efectiva de por lo menos un surfactante no fluorado, en donde la citada composición tiene menos que 0,8 % F, y está sustancialmente libre de cualquier surfactante que contiene un grupo perfluoroalquilo que comprende más de 6 átomos de carbono y en donde la citada composición cumple la Especificación del Ejército de los Estados Unidos MIL-F-243 85F.

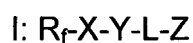
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el citado surfactante no fluorado es un surfactante aniónico.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el citado agente estabilizador de espuma es un glicol éter.

4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además un inhibidor de corrosión.

5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde el citado surfactante de perfluoroalquilo C_6 monomérico es zwitteriónico.

6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde el citado surfactante de perfluoroalquilo monomérico tiene una estructura representada por la fórmula I:



en donde R_f es un perfluoroalquilo C_6 de cadena recta o ramificada;

X es un alquileo C_2-C_{12} de cadena recta o ramificada, o un alquilenilo C_2-C_{12} de cadena recta o ramificada que contiene 1 o 2 grupos funcionales alqueno;

Y se selecciona del grupo conformado por:

-S-CH₂CH(R¹)CON(R²)-; -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)-;
 -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;
 -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; y -S-H₂CH(OR⁵)CH₂-S-;

L es un alquileo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada, en donde un átomo de carbono en la cadena se reemplaza opcionalmente por -N(R⁶)(R⁷)-; y

Z es -OSO₃⁻, -SO₃⁻, o -CO₂⁻,

en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁶ y R⁷, son independientemente H o alquilo C₁-C₆ de cadena recta o ramificada, y R⁵ es H o alquilo C₁-C₆ de cadena recta o ramificada o trialkilsililo.

7. Un concentrado de una composición acuosa contra incendios, de película acuosa, que comprende:

(a) una cantidad efectiva un surfactante de perfluoroalquilo que tiene una estructura representada por la fórmula I:

I: R_f-X-Y-L-Z

en donde R_f es un perfluoroalquilo C₆ de cadena recta o ramificada;

X es un alquileo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada, o un alquilenilo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada que contiene 1 o 2 grupos funcionales alqueno;

Y se selecciona del grupo conformado por:

-S-CH₂CH(R¹)CON(R²)-; -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)-;
 -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;
 -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; y -S-H₂CH(OR⁵)CH₂-S-;

L es un alquileo C₂-C₁₂ de cadena recta o ramificada, donde un átomo de carbono en la cadena se reemplaza opcionalmente por -N(R⁶)(R⁷)-; y

Z es -OSO₃⁻, -SO₃⁻, o -CO₂⁻,

en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 y R^7 , son independientemente H o alquilo C_1-C_6 de cadena recta o ramificada, y R^5 es H o alquilo C_1-C_6 de cadena recta o ramificada o trialquilsililo;

(b) una cantidad efectiva de un agente estabilizador de espuma, y

(c) una cantidad efectiva de por lo menos un surfactante no fluorado, en donde la citada composición no contiene una cantidad efectiva de un surfactante perfluorado que no cumple con la fórmula I.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el citado surfactante no fluorado es un surfactante aniónico.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en donde el citado agente estabilizador de espuma es un glicol éter.

10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-9, que comprende además un inhibidor de corrosión.

11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde Y es $-S-CH_2C(R^1)CON(R^2)-$.

12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en donde R^1 es H o alquilo de cadena recta y R^2 es H.

13. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde Y es $-O-CH_2CH_2-N(R^3)(R^4)-$.

14. La composición de acuerdo con la reivindicación 13, en donde R^3 y R^4 son H o metilo.

15. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde Y es $-O-CH_2CH(OR^5)CH_2-N(R^3)(R^4)-$.

16. La composición de acuerdo con la reivindicación 15, en donde R^3 y R^4 son H o metilo, y R^5 es H o trialquilsililo.

17. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde Y es $-O-CH_2CH(OR^5)CH_2-S-$.

18. La composición de acuerdo con la reivindicación 17, en donde R^5 es H o trialquilsililo.

19. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde Y es $-S-CH_2CH(OR^5)CH_2-N(R^3)(R^4)-$.

20. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en donde R^3 y R^4 son H o metilo, y R^5 es H o trialkilsililo.

21. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde Y es $-S-CH_2CH(OR^5)CH_2-S-$.

22. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en donde R^5 es H o trialkilsililo.

23. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende además un alquilpoliglicósido en la cantidad de 0,3 a 7%.

24. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende además una goma de polisacárido en una cantidad de 0,1 a 5%.

25. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-24, que comprende una pluralidad de surfactantes de perfluoroalquilo de la fórmula I.

26. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el citado agente estabilizador de espuma está presente en una cantidad de 1-50%, el citado surfactante no fluorado está presente en una cantidad de 0,1 a 30% y el citado surfactante de perfluoroalquilo o mezcla de surfactantes de fórmula I está presente en una cantidad de 0,5 a 20%.

27. Una espuma contra incendios, que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-26, y un líquido acuoso.

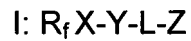
28. La espuma de acuerdo con la reivindicación 27, en donde el citado líquido acuoso es agua salobre o agua de mar.

29. Un método de fabricar una espuma contra incendios, que comprende espumar una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 26 con un líquido acuoso.

30. El método de acuerdo con la reivindicación 29, en donde el citado líquido acuoso es agua salobre o agua de mar.

31. Un concentrado de una composición acuosa contra incendios que comprende:

(a) una cantidad efectiva de un surfactante de perfluoroalquilo que tiene una estructura representada por la fórmula I:



en donde R_f es perfluoroalquilo C_6 de cadena recta o ramificada;

X es un alquileo C_2-C_{12} de cadena recta o ramificada, o un alquenileo C_2-C_{12} de cadena recta o ramificada que contiene 1 o 2 grupos funcionales alqueno;

Y se selecciona del grupo conformado por:

-S-CH₂CH(R¹)CON(R²)-; -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)-;
 -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;
 -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; y -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;

L es un alquileo C_2-C_{12} de cadena recta o ramificada, donde un átomo de carbono en la cadena se reemplaza opcionalmente por -N(R⁶)(R⁷)-; y

Z es -OSO₃⁻, -SO₃⁻, o -CO₂⁻,

en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁶ y R⁷, son independientemente H o alquilo C_1-C_6 de cadena recta o ramificada, y R⁵ es H o alquilo C_1-C_6 de cadena recta o ramificada o trialkilsililo;

(b) una cantidad efectiva de un agente estabilizador de espuma, fluorado, que contiene 3 a 7 átomos de carbono perfluorados, y

(c) una cantidad efectiva de por lo menos un surfactante no fluorado, y en donde la citada composición no contiene una cantidad efectiva de un surfactante perfluorado que no cumple con fórmula I.

AQUEOUS FIRE-FIGHTING FOAMS WITH REDUCED FLUORINE CONTENT

PRIORITY DATA AND INCORPORATION BY REFERENCE

[0001] This international application claims the benefit of priority to U.S. Provisional Patent Application No. 61/389,027, filed October 1, 2010, entitled "Aqueous Fire-Fighting Foams With Reduced Fluorine Content", the contents of which is hereby incorporated by reference in its entirety.

BACKGROUND

[0002] Firefighting foam concentrates contain mixtures of surfactants that act as foaming agents, together with solvents and other additives that provide the desired mechanical and chemical properties for the foam. The concentrates are mixed with water *in situ* and foamed by mechanical means, and the resulting foam is projected onto the fire, typically onto the surface of a burning liquid. The concentrates are typically used at a concentration of about 1-6%.

[0003] Aqueous film-forming foam (AFFF) concentrates are designed to spread an aqueous film on the surface of hydrocarbon liquids, which increases the rate at which the fire can be extinguished. This spreading property is made possible by the use of perfluoroalkyl surfactants in AFFF, which produce very low surface tension values in solution (15-20 dynes cm^{-1}), thereby permitting the aqueous solution to spread on the surface of the hydrocarbon liquids.

[0004] However, typical AFFF foams are not effective on fires caused by water-miscible fuels, such as low molecular weight alcohols, ketones, and esters and the like, because the miscibility of the solvent leads to dissolution and destruction of the foam by the fuel. To address this issue, alcohol resistant AFFF (ARAFFF) concentrates are used, which contain a water-soluble polymer that precipitates on contact with a water-miscible fuel, creating a protective layer between the fuel and the foam. Typical water-soluble polymers used in ARAFFF are polysaccharides, such as xanthan gums. ARAFFF foams are effective on both hydrocarbon and water-soluble fuels.

[0005] Conventional AFFF concentrates contain mixtures of perfluoroalkyl and non-fluorinated surfactants, each of which may be anionic, cationic, nonionic or amphoteric, solvents such as glycols and/or glycol ethers, and minor additives such as chelating agents, pH buffers, corrosion inhibitors and the like. Various AFFF concentrates are described in, for

example, U.S. Patent Nos. 3,047,619; 3,257,407; 3,258,423; 3,562,156; 3,621,059; 3,655,555; 3,661,776; 3,677,347; 3,759,981; 3,772,199; 3,789,265; 3,828,085; 3,839,425; 3,849,315; 3,941,708; 3,95,075; 3,957,657; 3,957,658; 3,963,776; 4,038,198; 4,042,522; 4,049,556; 4,060,132; 4,060,489; 4,069,158; 4,090,976; 4,099,574; 4,149,599; 4,203,850; and 4,209,407. ARAFFF concentrates are described in, for example, U.S. Patent Nos. 4,060,489; U.S. Pat. No. 4,149,599 and U.S. Pat. No. 4,387,032.

BRIEF SUMMARY

[0006] Aqueous film forming firefighting composition concentrates are provided that contain an effective amount of a perfluoroalkyl surfactant, an effective amount of a foam stabilizing agent, and an effective amount of at least one non-fluorinated surfactant. The perfluoroalkyl surfactant is a monomeric zwitterionic or anionic C₆ perfluoroalkyl surfactant having a molecule weight less than 800 daltons. The composition has less than 0.8 % F, and is substantially free of any surfactant containing a perfluoroalkyl group containing more than 6 carbon atoms. The composition meets Military Specification MIL-F- 24385F.

[0007] The perfluoroalkyl surfactant may have a structure represented by the formula I:
I: R_F-X-Y-L-Z

where R_F is a C₆ straight or branched chain perfluoroalkyl;

X is a C₂-C₁₂ straight or branched chain alkylene, or a C₂-C₁₂ straight or branched chain alkenylene containing 1 or 2 alkene moieties;

Y is -S-CH₂CH(R¹)CON(R²)-, -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-; -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; or -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;

L is C₂-C₁₂ straight or branched chain alkylene, where one carbon atom in the chain optionally may be replaced by -N(R⁶)(R⁷)-; and

Z is -OSO₃⁻, -SO₃⁻, or -CO₂⁻,

where R¹, R², R³, R⁴, R⁶ and R⁷, independently may be H or straight or branched chain C₁-C₆ alkyl, and R⁵ may be H or straight or branched chain C₁-C₆ alkyl or trialkylsilyl. Advantageously, the composition does not contain an effective amount of a perfluorinated surfactant that does not conform to formula I, although in certain embodiments, the composition may contain an effective amount of a fluorinated foam stabilizing agent containing 3 to 7 perfluorinated carbon atoms.

[0008] In specific embodiments of the composition, Y may be -S-CH₂C(R¹)CON(R²)-, for example where R¹ may be H or straight chain alkyl and R² may be H. In further

embodiments, Y may be $-O-CH_2CH_2-N(R^3)(R^4)-$ where, for example, R^3 and R^4 are H or methyl. In still further embodiments, Y may be $-O-CH_2CH(OR^5)CH_2-N(R^3)(R^4)-$ where, for example, R^3 and R^4 may be H or methyl, and R^5 may be H or trialkylsilyl. In yet more embodiments, Y may be $-O-CH_2CH(OR^5)CH_2-S-$, where, for example, R^5 may be H or trialkylsilyl. In other embodiments, Y may be $-S-CH_2CH(OR^5)CH_2-N(R^3)(R^4)-$, where, for example; R^3 and R^4 may be H or methyl, and R^5 may be H or trialkylsilyl. In still other embodiments, Y may be $-S-CH_2CH(OR^5)CH_2-S-$, where R^5 may be H or trialkylsilyl.

[0009] In any of these embodiments, more than one perfluoroalkyl surfactants of formula I may be used.

[0010] In particular embodiments of the concentrate, the non-fluorinated surfactant may be an anionic surfactant and/or the foam stabilizing agent may be a glycol ether. In addition, the composition may contain a corrosion inhibitor.

[0011] In any of these embodiments, the composition may also contain an alkylpolyglycoside, typically in an amount of about 0.3 to about 7%. In further embodiments, the composition may also contain a polysaccharide gum, typically in an amount of about 0.1 to about 5%.

[0012] In a specific embodiment of the composition, the foam stabilizing agent is present in an amount of 1-50%, the non-fluorinated surfactant is present in an amount of 0.1 to 30% and the perfluoroalkyl surfactant or mixture of surfactants of formula I is present in an amount of 0.5 to 20%.

[0013] Also provided are fire-fighting foams, containing a composition as described above, and water or an aqueous liquid. In specific embodiments, the aqueous liquid may be brackish water or seawater.

[0014] The compositions as described above may be used in methods of making a fire-fighting foam, where the composition is foamed with water or an aqueous liquid. In specific embodiments, the aqueous liquid may be brackish water or seawater.

DETAILED DESCRIPTION

[0015] Until recently, aqueous film forming foams that were used for fire fighting invariably contained surfactants having perfluoroalkyl chains where the perfluoroalkyl group was at least a perfluorooctyl group. It was believed that a surfactant required at least a perfluorooctyl moiety to provide the necessary physicochemical attributes for efficient and persistent foam formation for fire fighting applications. See WO03/049813. However,

perfluorooctyl moieties have been shown to be environmentally persistent and to accumulate in the livers of test animals, leading to calls for the phase-out of materials containing a perfluorooctyl group. Recent regulatory efforts such as the United States EPA Stewardship Program and EC directives pertaining to telomere-based higher homologue perfluorinated surfactants have sought to discourage use of perfluorooctyl-containing surfactants. In response, various surfactants have been developed containing perfluorohexyl (commonly referred to as “C6”) moieties which are less persistent in the environment, and which also do not seem to bioaccumulate in the same manner. See US Patent No. 5,688,884.

[0016] Although C6 fluorosurfactants have been reported to be satisfactory for less demanding applications, such as cleaning solutions, the reduction in length of the perfluoroalkyl chain unfortunately leads to a decrease in the ability to form long lasting persistent foams with the properties necessary for effective fire fighting. Thus, AFFF and ARFFF concentrates where the perfluorooctyl surfactant is replaced by an equivalent C6 compound are unable to meet the requirements of the US and international standards for fire fighting applications.

[0017] To counter this loss of activity, manufacturers have been forced to increase the concentration of fluorosurfactant in AFFF concentrates and/or to use oligomeric surfactants in which multiple perfluoroalkyl groups are covalently attached to short polymeric carrier molecules. See WO01/030873. In both instances the total concentration of fluorine atoms (calculated on a weight percentage basis) remains at an undesirably high level.

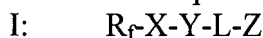
[0018] Unfortunately, until the present time it has not been possible to prepare compositions containing perfluoroalkyl groups that are shorter than perfluorooctyl yet still retain the necessary properties to allow preparation of effective AFFF at the “industrial standard” of fluorine levels. Unexpectedly, it has now been found that certain fluorosurfactants containing C₆ perfluoro moieties can be prepared that can be used to replace C₈ perfluoro moieties in allowing the preparation of AFFF. Moreover, even more unexpectedly, these fluorosurfactants can be used to prepare AFFF concentrates that are still effective even when foamed with water containing a high salt content, *e.g.* seawater or brackish water.

[0019] The C₆ fluorosurfactants that provide these highly desirable and heretofore unattainable properties are monomeric, which in the present context shall be understood to refer to molecules having a single clearly defined structure, as opposed to multimeric surfactant compositions where perfluoroalkyl-containing moieties are covalently linked to oligomeric or polymeric carrier molecules. Such multimeric compositions contain surfactants with a range of molecular weights and a corresponding variety of molecular

structures and compositions. Moreover, most conventional perfluorosurfactants contain mixtures of different chain lengths (typically C₂, C₄, C₆, C₈ etc.) as a result of the telomerization process used in their preparation. The present monomeric fluorinated surfactants are essentially free of perfluoroalkyl groups of other chain lengths. Thus, for example, a C₆ monomeric surfactant is essentially free of C₂, C₃, C₄, C₅, C₇, C₈, etc.

[0020] The monomeric C₆ fluorosurfactants advantageously have a molecular weight of less than 800 Daltons, which further distinguishes them from the multimeric compositions described above. Moreover, when the monomeric C₆ fluorosurfactants are formulated with an effective amount of a foam stabilizing agent, for example, a glycol ether, and an effective amount of a non-fluorinated surfactant, the resulting concentrates meet the stringent requirements of US Military Specification MIL-F- 24385F for fire fighting at a concentration where the final concentration of fluorine atoms on a weight percentage basis is less than 0.8%. This level of performance at low fluorine levels is unprecedented and can be achieved with a composition that is substantially free of any fluorosurfactant containing perfluorooctyl (or longer) chains. In the present context a composition is substantially free of a component when that component is present, if at all, at trace (impurity) levels that are too low to materially affect the properties of the composition. The C₆ fluorosurfactants can be zwitterionic or anionic.

[0021] The monomeric C₆ fluorosurfactants can be represented by the Formula I:



Where R_f is a C₆ straight or branched chain perfluoroalkyl. X is a C₂-C₁₂ straight or branched chain alkylene, or a C₂-C₁₂ straight or branched chain alkenylene containing 1 or 2 alkene moieties,

Y is -S-CH₂CH(R¹)CON(R²)-, -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-; -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; or -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;

L is C₂-C₁₂ straight or branched chain alkylene, where one carbon atom in the chain optionally may be replaced by -N(R⁶)(R⁷)-; and

Z is -OSO₃⁻, -SO₃⁻, or -CO₂⁻.

[0022] In the compounds of Formula I, each R¹, R², R³, R⁴, R⁶ or R⁷ independently may be H or straight or branched chain C₁-C₆ alkyl, and R⁵ may be H or straight or branched chain C₁-C₆ alkyl or trialkylsilyl.

[0023] As used herein the term "alkyl group" or "alkyl" includes straight and branched carbon chain radicals. The term "alkylene" refers to a diradical of an unsubstituted or

substituted alkane. For example, a “C₁₋₆ alkyl” is an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms. Examples of C₁-C₆ straight-chain alkyl groups include, but are not limited to, methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, and n-hexyl. Examples of branched-chain alkyl groups include, but are not limited to, isopropyl, tert-butyl, isobutyl, etc. Examples of alkylene groups include, but are not limited to, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, and -(CH₂)₃. Alkyl groups can be substituted or unsubstituted, as indicated. Examples of substituted alkyl include haloalkyl, thioalkyl, aminoalkyl, and the like. Alkylene groups can be substituted or unsubstituted, as indicated.

[0024] Certain compounds as described herein may exist in multiple crystalline or amorphous forms (i.e., as polymorphs). In general, all physical forms are equivalent for the uses contemplated herein and are intended to be within the scope of the compositions and methods present described herein.

[0025] It will be apparent to one skilled in the art that certain compounds as described herein may also exist in tautomeric forms, and all such tautomeric forms of the compounds are within the scope of the compositions described herein. Similarly, to the extent that compounds described herein contain asymmetric carbon atoms (optical centers) or double bonds; the racemates, diastereomers, geometric isomers and individual isomers (e.g., separate enantiomers) are all intended to be encompassed within the scope of the compounds.

[0026] In specific embodiments of the compound of Formula I, Y may be -S-CH₂C(R¹)CON(R²)-, for example where R¹ may be H or straight chain alkyl and R² may be H. Y may also be -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)- where, for example, R³ and R⁴ are H or methyl. In other embodiments, Y may be -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)- where, for example, R³ and R⁴ may be H or methyl, and R⁵ may be H or trialkylsilyl. In still other embodiments, Y may be -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-, where, for example, R⁵ may be H or trialkylsilyl. In further embodiments, Y may be -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-, where, for example; R³ and R⁴ may be H or methyl, and R⁵ may be H or trialkylsilyl. In still other embodiments, Y may be -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-, where R⁵ may be H or trialkylsilyl.

[0027] The skilled artisan will recognize that the description of the surfactants by the formula R_F-X-Y-L-Z includes each of the possible combinations of R_F-X-Y-L-Z as though set forth separately, taking into account the valencies of each atom, unless otherwise specifically described. For example, the surfactants include compounds with the following combinations of elements:

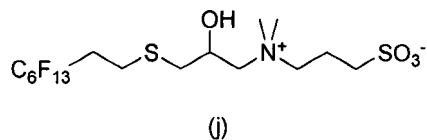
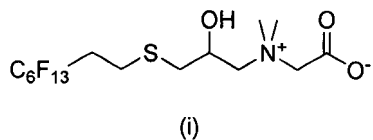
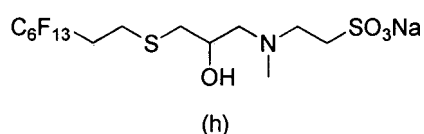
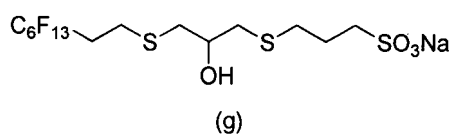
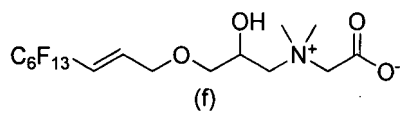
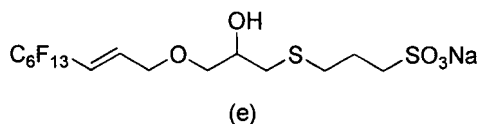
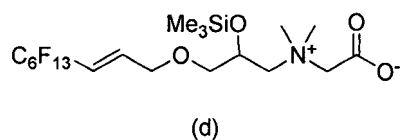
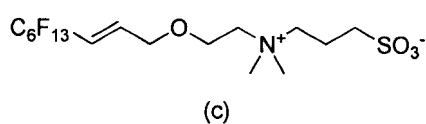
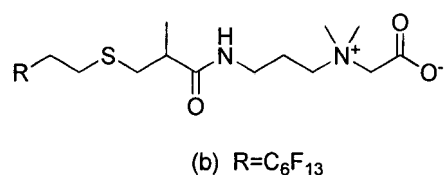
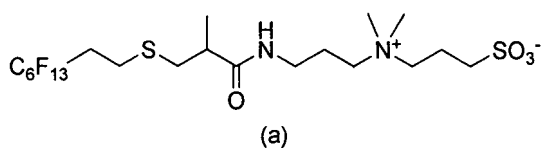
R_f	X	Y	L	Z
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃

	$-(CH=CH)-CH_2-$			
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ₆)(R ₇)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ₆)(R ₇)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or $-(CH=CH)-CH_2-$	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁₋₃ N(R ₆)(R ₇)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₁₋	-OSO ₃ ⁻

	-(CH=CH)- CH ₂ -		₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₁ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₁ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	-OSO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂₋₃ - N(R6)(R7)- (CH ₂) ₂₋₃	-SO ₃ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(R ¹)CON(R ²)-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂ ⁻
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂ -	-CO ₂

	-(CH=CH)- CH ₂ -		₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₁₋₃	
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-O-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -N(R ³)(R ⁴)-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂
n-C ₆ F ₁₃	(CH ₂) ₂ or -(CH=CH)- CH ₂ -	-S-CH ₂ CH(OR ⁵)CH ₂ -S-	(CH ₂) ₂ - ₃ N(R6)(R7)- (CH ₂) ₁₋₃	-CO ₂

Specific examples of compounds of Formula I include, but are not limited to compounds (a)-(j):



[0028] The skilled artisan will recognize that more than one perfluoroalkyl surfactant of formula I may be used when preparing the AFFF concentrate. Typically the surfactant or mixture of surfactants of formula I is present in an amount of about 0.5% to about 20% by weight.

[0029] In particular embodiments of the concentrate, the non-fluorinated surfactant may be an anionic surfactant. Suitable anionic surfactants include compounds well known in the art, for example: medium to long chain alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkyl sulfonates, fatty acid salts such as decyl sulfate, alkyl phosphates and the like.

[0030] The composition also may contain one or more foam stabilizing agents. Such agents are well known in the art and include glycol ethers, including diethylene glycol ethers (carbitols), such as butyl carbitol. The foam stabilizing agent is present in an amount of about 1% to about 50%.

[0031] The composition also may contain one or more corrosion inhibitors that minimize corrosion in storage vessels and piping in which the concentrates might be stored over extended periods. Suitable corrosion inhibitors are well known in the art, and include compounds such as tolyltriazole. The corrosion inhibitor typically is present at the minimum concentration (—about 0-2%) required to inhibit corrosion to the desired extent, although higher concentrations can be used.

[0032] The composition may also contain an alkylpolyglycoside surfactant. Suitable alkylpolyglycosides include those described in US Patent No. 4,999,119, which is hereby incorporated by reference in its entirety. The alkylpolyglycoside typically is present in an amount of about 0.3 to about 7%.

[0033] The composition advantageously contains a high molecular weight water-soluble polymer, such as a polysaccharide gum. When an AFFF containing such a gum is applied to a fire fueled by a hydrophilic liquid, the gum precipitates on contact with the hydrophilic liquid and forms a protective layer, known as a gelatinous mat, which impedes the breakdown of the foam. The gum typically is present in an amount of about 0.1 to about 5%.

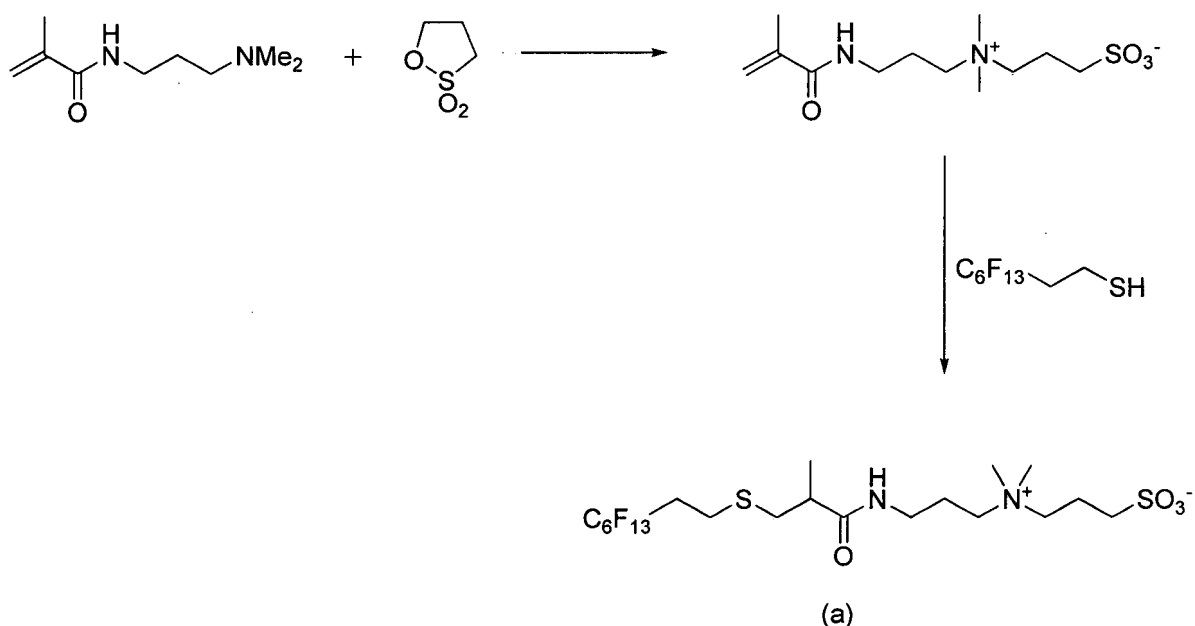
[0034] In a specific embodiment of the composition, the foam stabilizing agent is present in an amount of 1-50%, the non-fluorinated surfactant is present in an amount of 0.1 to 30% and the perfluoroalkyl surfactant or mixture of surfactants of formula I is present in an amount of 0.5 to 20%.

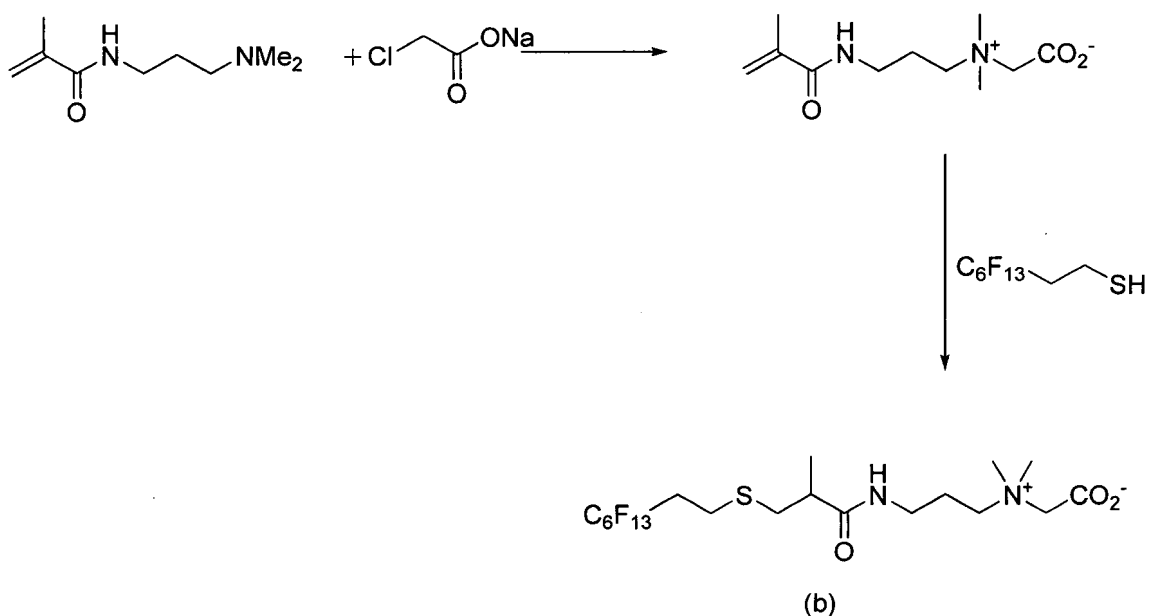
[0035] Also provided are fire-fighting foams, containing a composition as described above, and an aqueous liquid. Typically the aqueous liquid is water. In specific embodiments, the aqueous liquid may be brackish water or seawater.

[0036] The compositions as described above may be used in methods of making a fire-fighting foam, where the composition is foamed with an aqueous liquid, for example water. In specific embodiments, the aqueous liquid may be brackish water or seawater.

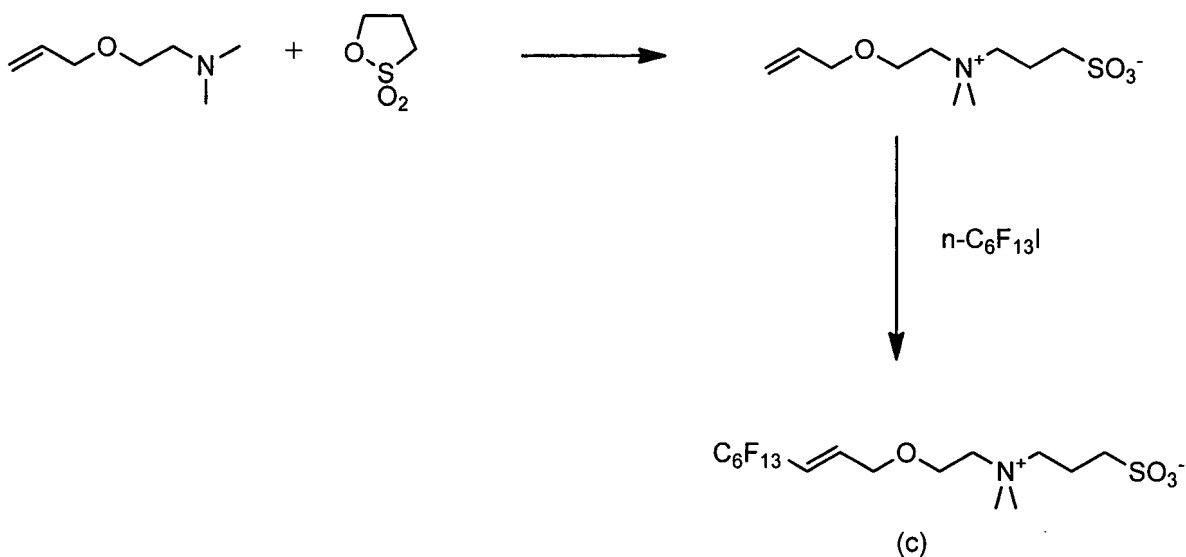
Preparation of molecules of Formula I

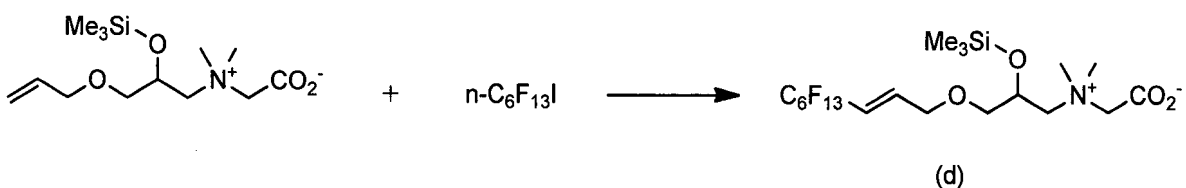
[0037] The molecules of Formula I can be prepared by methods that are well known in the art. For example, compounds such as (a) and (b) (compounds where Y in Formula I is $-S-CH_2CH(R^1)CON(R^2)-$) that contain an amide bearing a fluorocarbon-containing thioether substituted at the 3 position may readily be prepared by Michael addition of the thiol to a suitable acrylamide. The acrylamide precursor may be prepared by nucleophilic ring opening of a sultone. Methods of preparing such molecules are described in *inter alia*, US Patent No. 4,098,811. Suitable reaction schemes for preparing compounds (a) and (b) are:

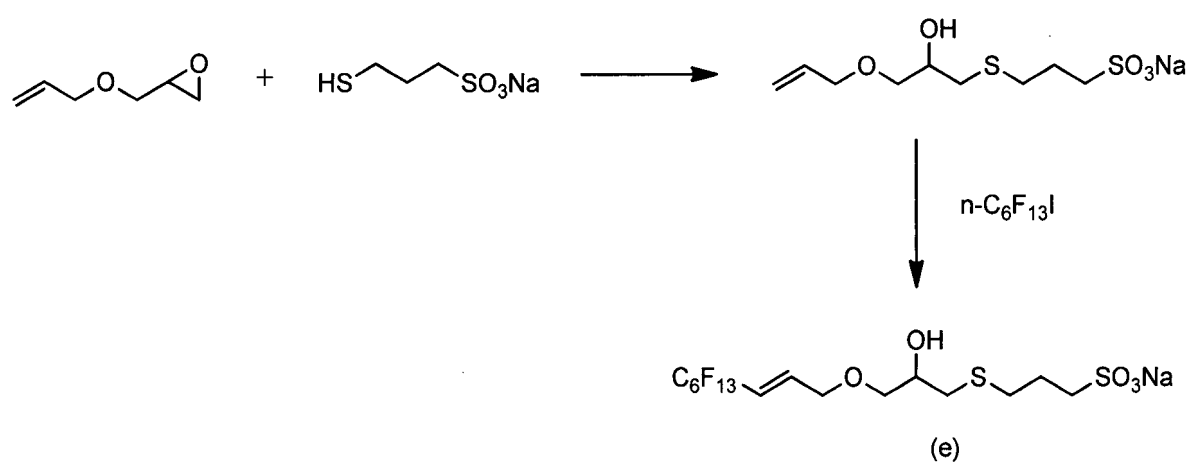




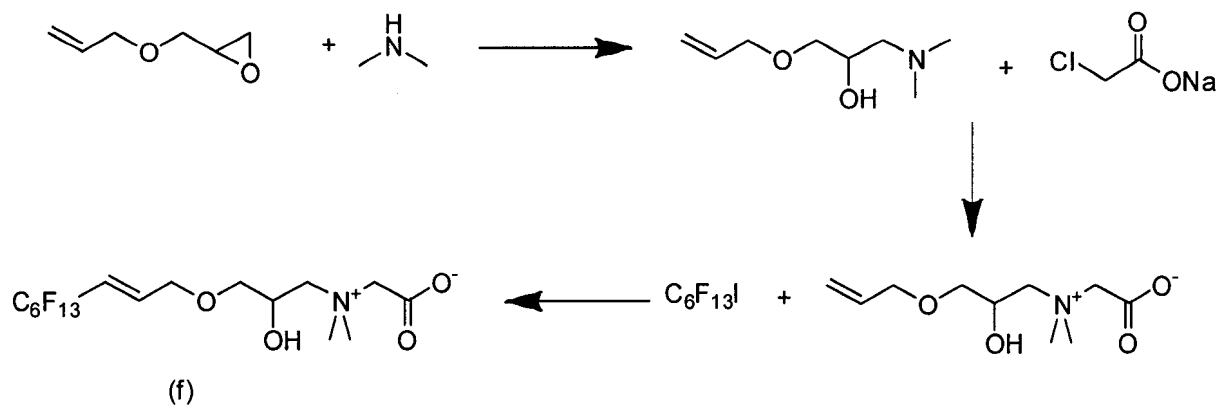
[0038] Compounds such as (c)-(f) where the perfluoro moiety is appended to a double bond may conveniently be prepared using an addition-elimination of a perfluoroalkyl iodide to an unsaturated compound using a radical initiator such as Rongalite ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$), as illustrated schematically below:

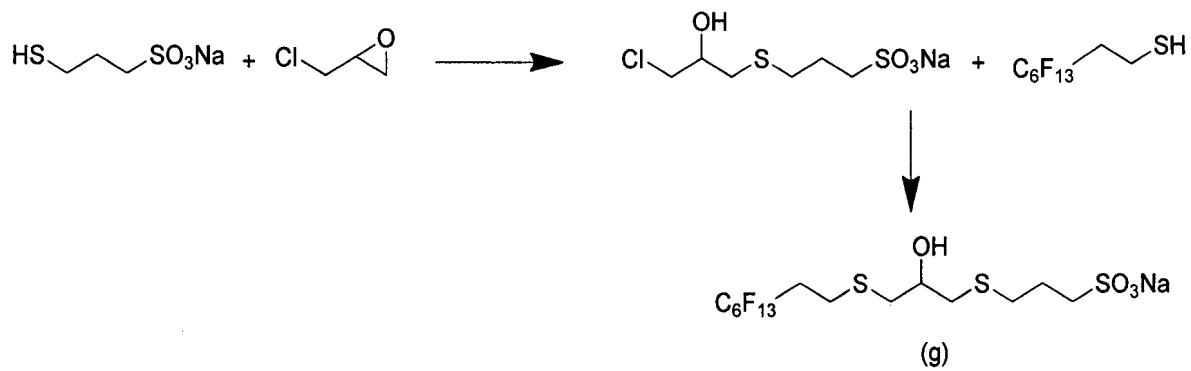


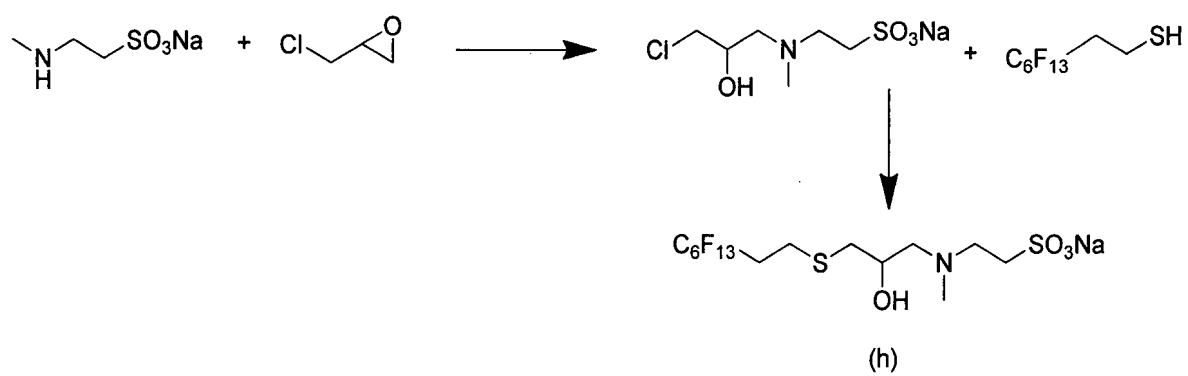


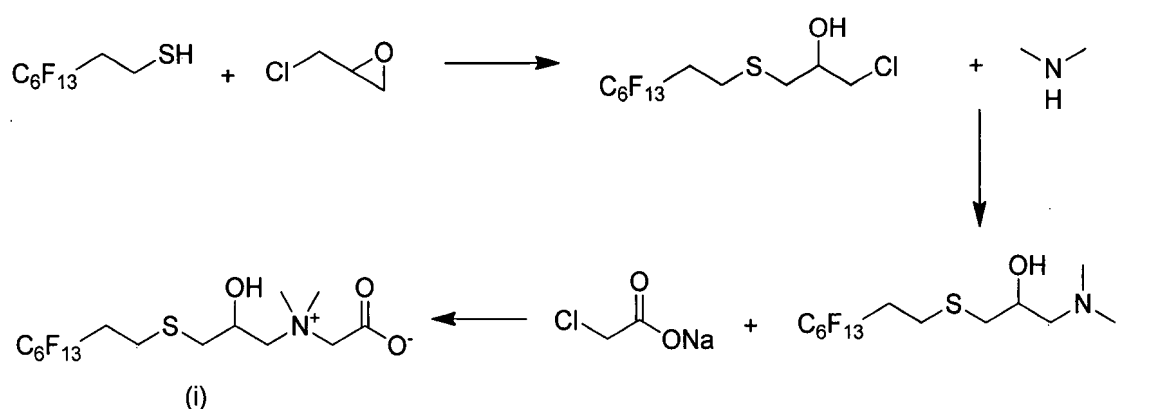


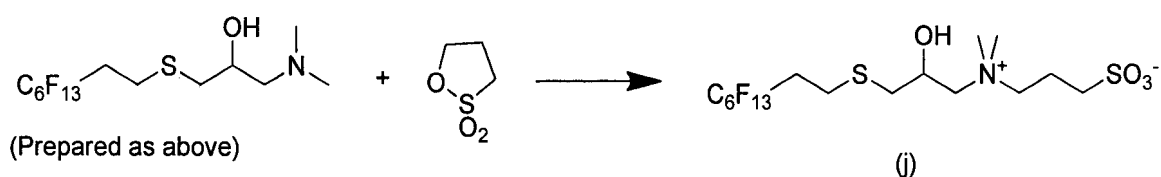
* * *











[0039] Molecules such as (g)-(j) may also be prepared by nucleophilic ring opening reactions of epoxides with, for example, thiols or amines, to produce hydroxyl compounds that can be further elaborated using methods that are well known in the art.

[0040] Advantageously, the composition does not contain an effective amount of a perfluorinated surfactant that does not conform to formula I, although in certain embodiments, the composition may contain an effective amount of a fluorinated foam stabilizing agent containing 3 to 7 perfluorinated carbon atoms.

[0041] Specific details of exemplary methods of preparing these compounds are provided in the Examples below.

Preparation and use of AFFF concentrates

[0042] The components listed above were mixed to prepare an aqueous film forming foam concentrate. This concentrate may then be mixed with water, typically as a 3% solution, and foamed using foaming devices well known in the art.

[0043] The concentrate, upon dilution with water and aeration, produces an aqueous film-forming foam which is applied to a body of flammable liquid such as a spill or pool which is burning or subject to ignition. The foam extinguishes the burning liquid, and prevents further ignition by providing a blanket to cover the fuel surface and excluding air. Film-forming

foam compositions such as those described herein are particularly desirable for extinguishing fires involving flammable fuels, such as gasoline, naphtha, diesel oils, hydraulic fluids, petroleum and other hydrocarbons, and also may be used for extinguishing fires involving polar solvent (including acetone, ethanol, and the like) by addition of suitable high molecular polymers such as xanthan gums, as described above and also as described in US Patent Nos. 4,536,298 and 5,218,021.

[0044] The concentrates which when diluted with water and aerated produce a low density air-foam which quickly spreads on the surface of a body of hydrocarbon fuel, or other flammable liquid forming a blanket over the fuel or liquid. As the foam (on the surface of the flammable liquid) drains, a film is formed which, if disturbed or broken, tends to reform to seal off hot vapor emanating from the flammable liquid, thus extinguishing the fire.

Although hydrocarbon surfactants may form a foam blanket, the flammable liquid vapors may wick through the foam and reignite. Foams comprising fluorosurfactants reduce the ability of the flammable liquid from wicking through the film and thereby prevent reignition.

[0045] As water under pressure passes through a fire hose, typically 3 percent by volume of the concentrate composition is inducted into the hose line by the Venturi effect to form a remixture (or "premix") of the concentrate diluted with water. The premix becomes aerated to produce a foam by use of an air-aspirating nozzle located at the outlet end of the hose. Equipment which can be used to produce and apply these aqueous air-foams are known in the art and also are described in publications by the National Fire Protection Association.

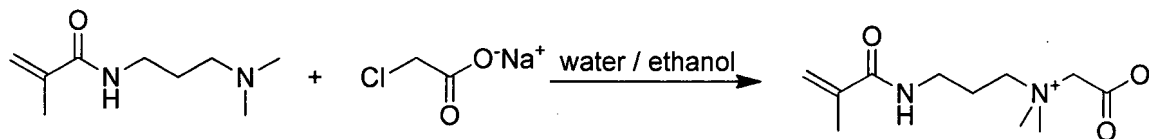
[0046] Preferably, the compositions are introduced into a fire or flame in an amount sufficient to extinguish the fire or flame. One skilled in the art will recognize that the amount of extinguishing composition needed to extinguish a particular hazard will depend upon the nature and extent of the hazard.

[0047] The following examples are offered to illustrate, but not to limit, the claimed invention.

EXAMPLES

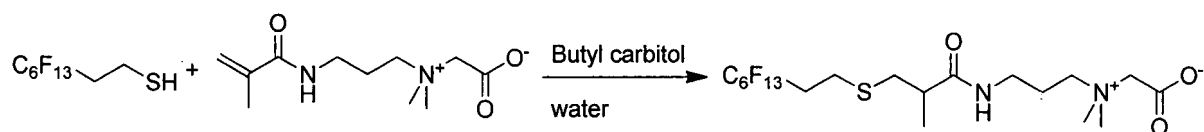
Example 1:

[0048] A. Preparation of 3-(methacrylamido)propyl dimethyl betaine



[0049] To a 2L of round bottom flask was added 258g(1.50mol) of N-[3-(dimethylamino)propyl]-methacrylamide (Aldrich, 99%), 190g(1.60mol) of sodium chloroacetate, 1200g of ethanol and 60g of water. The reaction mixture was stirred under reflux for 2 days, during which a solution of 3g of NaOH in 6ml of water was added periodically to maintain the pH of the reaction solution around 8~9. When reaction was complete, the NaCl formed during the reaction was substantially removed by filtering the reaction mixture at 60~70C. The filtrate was evaporated to dryness and the crude product was used directly in the next reaction step without further purification, assuming that reaction had gone to completion.

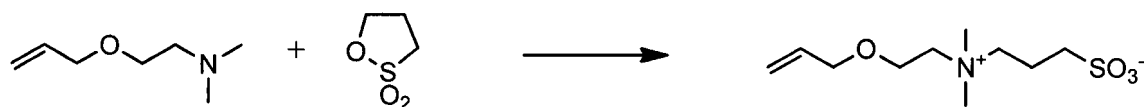
[0050] B. Preparation of N- (Carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[[1-oxo-2-methyl-3-[[3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl]thio]propyl]amino}-1-propanium, inner salt:



[0051] To a 2L of round bottom flask was added 308g(1.35mol) of 3-(methacrylamido)propyl dimethyl betaine, 490g(1.29mol) of 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane thiol, 1000g of H₂O and 250g of butyl carbitol. ~1.0g of NaOH were added to adjust the pH of the reaction solution to 8~9. The mixture was stirred at 80~85C for 14~16 hours until all of the thiol was consumed. The clear reaction solution was cooled to room temperature to gave 2100g of solution containing 15.32wt% of Fluorine, 12wt% of butyl carbitol and 40wt% of solid content.

Example 2

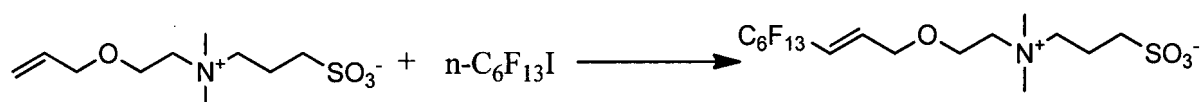
[0052] A. Preparation of [(N,N-dimethyl)-allyloxyethylamino]-propyl sulfobetaine



[0053] A mixture of allyl-2-(N,N-dimethylamino)ethyl ether (11.88g, 0.1 mol) and butyl glycol (40ml) was heated to 60°C, and 1,3-propane sultone (11.56g, 0.102 mol) was added dropwise to the mixture. The mixture was stirred for 1 hour at 60°C, and a further 4 hours at

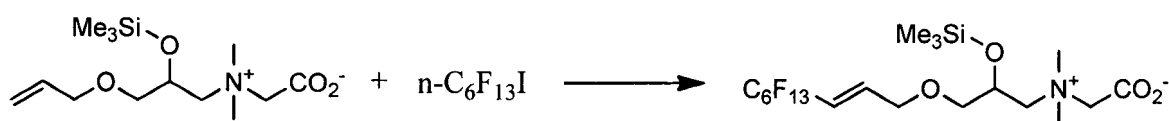
105° to 110°C. Water (2.0 ml) was added to the mixture while cooling to 90°C, and the resulting mixture was stirred at 95°C for 2 hours to destroy the excess sultone. Water (35 ml) was added and the mixture shaken for 1 minute and allowed to stand for 15 min. The mixture was extracted with ether and the water layer was evaporated to dryness under vacuum. The crude product was purified by column chromatography, eluting with methanol/methyl acetate, providing the product 1 (16.8g, 72.75%) as a yellowish transparent viscous liquid which crystallized as needle-like crystals on standing at room temperature for 3 days.

[0054] B. Preparation of N-(propylsulfonate)-N,N-dimethyl-2-[(2E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoro-2-nonen-1-yl]oxy]ethylamino]-1-propanium, inner salt



[0055] Perfluoro n-hexyl iodide (n-C₆F₁₃I, 17.84g, 0.04mol) and HOCH₂SO₂Na (0.31 g, 0.002 mol) were shaken until the purple color of iodine disappeared, after which 10.25g (0.0408mol) of product 1 (3.36g, (0.04mol) NaHCO₃, (3.36g, 0.04 mol), water (40ml) and ethanol (40 ml) were added. The mixture then was stirred at 75-80 °C for 4 hours. Sodium hydroxide (1.6g, 0.04mol) in 10 ml of water was added and the clear reaction mixture turned dark brown. After 2 hours stirring at 70~75°C the reaction was allowed to stand overnight at room temperature. The crude product (24 g) was obtained after filtration and removal of solvent in vacuo. Recrystallization from ethanol provided the purified product (9g, 40%) as a brownish solid.

[0056] Example 3: Preparation of N-(Carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[(2E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoro-2-nonen-1-yl]oxy]2-(trimethylsiloxy)propylamino]-1-propanium, inner salt



[0057] Perfluoro n-hexyl iodide (n-C₆F₁₅I, 14.72g, 0.033 mol) and Rongalite (HOCH₂SO₂Na, 0.254 g, 0.00165 mol) were shaken until the purple color of iodine disappeared, after which 9.83g (0.034 mol) of product 2, NaHCO₃, (2.77g, 0.033 mol), water (50ml) and ethanol (50 ml) were added. The mixture then was stirred at 75-80 °C for 4

hours. Sodium hydroxide (1.32g, 0.033 mol) in 10 ml of water was added and the clear reaction mixture turned dark brown. After 2 hours stirring at 70~75°C the reaction was allowed to stand overnight at room temperature. The crude product (23 g) was obtained after filtration and removal of solvent in vacuo. After column chromatography 17g (0.028mol) of a yellowish solid were obtained in 84.8% isolated yield.

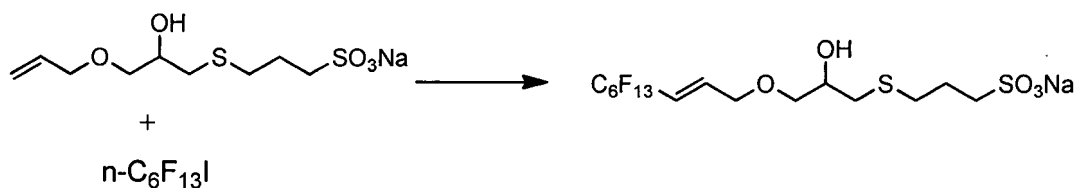
Example 4

[0058] A: Preparation of 3-[2-propen-1-yl]oxy-2-(hydroxy)propylthio]-propylsulfonate ether



[0059] To a mixture of 3-mercaptopropanesulfonic acid, sodium salt (103g, 0.52mol) and 800g of H₂O was added 0.9g of NaOH to adjust the solution pH to 8~9. 58.8g (0.51mol) of ethyl glycidyl ether was added at room temp. over 0.5hr and the resulting mixture a then stirred at 65-75°C overnight, after which sodium bicarbonate (43g, 0.5mol) was added. This reaction mixture was carried on crude.

[0060] B: Preparation of 3-[(2E/Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoro-2-nonen-1-yl]oxy]2-(hydroxy)propylthio] propylsulfonate ether



[0061] Rongalite (0.8g, 0.005 mol) and 34.6g(0.1 mol) of n-C₆F₁₃I were shaken until colorless and then added to the crude reaction mixture. The mixture then was stirred at 75~80°C for 4 hrs. An additional 20 g of n-C₆F₁₃I was added until the solution became clear. NaOH ((4.0 g, 0.1 mol) was added, followed by stirring at 70°C for 2 h. Solvent was removed in vacuo and the resulting product dried in a 60°C oven. The product was recrystallized from ethanol/water to provide 45g of a yellowish solid (88% yield.).

[0062] **Example 5: 3: Formulations and Test Results**

[0063] A stock solution was prepared using butyl carbitol (18.9% wt), lauryl dipropionate (4.0% wt), decyl sulfate (1.6% wt), tolyltriazole (0.02% wt), and water (75.48% wt). Table 1 describes the preparation of the AFFF concentrate using the specific compounds of Formula I. For comparison purposes, two analogs of compound (b) shown above also were prepared by the method exemplified in Example 1B. These compounds are described as compounds (k) (R = C₈F₁₇) and (l) (R= C₄F₉), respectively, in Table 2 below. All concentrates made were based on fluorine content and the calculated weights of fluorosurfactants were adjusted for purity.

[0064] Table 1. Lab Preparation of Fire Fighting foam Concentrates

Compound	MW	%F	Charge wt (g)	Stock Solution (g)	Water (g)
(a)	672	37%	0.87	27	2.13
(b)	608	16%	1.95	27	1.05
(c)	569	43%	0.73	27	2.27
(d)	607	41%	0.78	27	2.22
(e)	610	11%	2.79	27	0.21
(f)	535	46%	0.69	27	2.31
(g)	600	36%	0.89	27	2.11
(h)	597	39%	0.82	27	2.18
(i)	539	20%	1.59	27	1.41
(j)	604	41%	0.78	27	2.22

[0065] The ensuing concentrates were diluted into 97 parts synthetic sea water to form a premix, charged to a premix holding tank, and the tank was pressurized to 10 psi using compressed air. A 1 square foot test pan was filled with 500 mL of water and 500mL of heptane, ignited and allowed to burn for 10 seconds. Foam was generated through an air-aspirated nozzle and then applied to the heptane fire for a maximum of 60 seconds. Extinguishment times (Ext) were recorded and then a small burn back cup was placed in the center of the fire test pan. The fuel in the cup was ignited and the time it took the fire to cover 100% of the pan was recorded as burn back resistance (BB). The specific compounds of Formula I were compared based on extinguishment and burn back resistance.

[0066] Foam quality was determined by placing 100 mL of premix into a blender and mixed at the lowest setting for 1 minute. The foam generated from the blender was poured

into a 1000 mL graduated cylinder and the volume recorded. Foam expansion was calculated by dividing the recorded volume by the starting volume. The quarter drain time was recorded as the time needed for 25 mL of liquid to collect at the bottom of the graduated cylinder. The following table lists the results.

[0067] Table 2. Fire Test Results and Foam Quality Measurements

Compound	Ext. (sec)	BB (min:sec)	EX (ratio)	25% DT (min:sec)	50% DT (min:sec)
A	45	15:22	7	6:43	9:33
B	44	20:09	6.2	6:18	9:44
C	43	16:42	7.2	4:50	8:21
D	26	12:24	5.2	4:50	7:07
E	31	12:12	7.3	5:09	7:57
F	25	14:07	6.5	6:20	9:14
G	42	21:00	5.1	4:34	6:54
H	23	17:00	5.5	5:30	8:59
I	30	12:27	6.6	6:16	10:09
J	17	>30:00	7.1	6:43	10:20
K	24	>30:00	6.0	9:05	11:57
L	DNE	NA	5.4	4:40	7:03

DNE - Did not extinguish

[0068] Compounds (a)-(j) performed as well as the commercially available product AFC-5A. The commercially available product can contain C₈ homologues and fluorostabilizers. It has been found that removing both C₈ homologues and the fluorostabilizers adversely affects the products fire performance. Compounds (a)-(j) were tested as standalone fluorosurfactants and the initial fire test results indicated that compounds such as those shown in the table can be used as a substitute for both anionic and amphoteric fluorinated surfactants and as a fluorostabilizer replacement. Full scale fire testing has shown that compound (a)-(j) can be used at a significantly reduced fluorine content and still meet third party approval criteria, such as applicable Underwriter’s Laboratory, US and UK military specifications, and corresponding standards set forth by the European Union.

[0069] The testing also showed that the compositions maintained their performance in brackish water and sea water, which is difficult to accomplish with the existing commercially available materials.

[0070] Fire performance results for the Military Fire Test F-24385 on regular gasoline further demonstrated that compounds (a)-(j) can replace an anionic fluorosurfactant and a fluorostabilizer with an overall 25% reduction in fluorine. Testing showed that a formulation lacking a conventional fluorostabilizer could still meet the test specifications. Conventional fluorostabilizers are typically used to improve burnback resistance and increase the longevity of a foam product. The ability of foam compositions as described herein to meet the requirements of the Military Fire Test in the absence of a conventional fluorostabilizer was very unexpected.

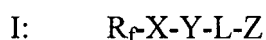
[0071] The Military Fire Test also requires that the fire fighting foam products be tested at a wide range of proportioning percentages to ensure that a weak or rich proportioned product can still meet the fire test requirements. Even proportioned at half strength with reduced active components the formulation described above met the test requirements.

[0072] Further testing on this composition on the UL Sprinkler Fire Test with a reduced fluorine loading gave excellent results based on the degree of difficulty associated with the water deluge specification of the sprinkler test. Even at a 25% reduction in fluorine the composition met both the extinguishment and burn back requirements of the UL Sprinkler Fire Test.

CLAIMS

We claim:

1. An aqueous film- firefighting composition concentrate comprising:
 - (a) an effective amount of a monomeric C₆ perfluoroalkyl surfactant having a molecule weight less than 800 daltons, wherein said surfactant is zwitterionic or anionic;
 - (b) an effective amount of a foam stabilizing agent, and
 - (c) an effective amount of at least one non-fluorinated surfactant,wherein said composition has less than 0.8 % F, and is substantially free of any surfactant containing a perfluoroalkyl group containing more than 6 carbon atoms and wherein said composition meets Military Specification MIL-F- 24385F.
2. The composition according to claim 1 wherein said non-fluorinated surfactant is an anionic surfactant.
3. The composition according to claim 1 or claim 2, wherein said foam stabilizing agent is a glycol ether.
4. The composition according to any of claims 1-3, further comprising a corrosion inhibitor.
5. The composition according to any of claims 1-4 wherein said monomeric C₆ perfluoroalkyl surfactant is zwitterionic.
6. The composition according to any of claims 1-5 wherein said monomeric perfluoroalkyl surfactant has a structure represented by the formula I:



wherein R_f is C₆ straight or branched chain perfluoroalkyl;

X is C₂-C₁₂ straight or branched chain alkylene, or C₂-C₁₂ straight or branched chain alkenylene containing 1 or 2 alkene moieties;

Y is selected from the group consisting of:

-S-CH₂CH(R¹)CON(R²)-, -O-CH₂CH₂-N(R³)(R⁴)-;
-O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;
-S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-; and -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-;

L is C₂-C₁₂ straight or branched chain alkylene, where one carbon atom in the chain optionally is replaced by -N(R⁶)(R⁷)-; and

Z is -OSO₃⁻, -SO₃⁻, or -CO₂⁻,

wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁶ and R⁷, independently are H or straight or branched chain C₁-C₆ alkyl, and R⁵ is H or straight or branched chain C₁-C₆ alkyl or trialkylsilyl.

7. An aqueous film- firefighting composition concentrate comprising:
(a) an effective amount of a perfluoroalkyl surfactant having a structure represented by the formula I:



wherein R_f is C_6 straight or branched chain perfluoroalkyl;
 X is $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ straight or branched chain alkylene, or $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ straight or branched chain alkenylene containing 1 or 2 alkene moieties;

Y is selected from the group consisting of:

$-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^1)\text{CON}(\text{R}^2)-$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-$;
 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-$; $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{S}-$;
 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-$; and $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{S}-$;

L is $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ straight or branched chain alkylene, where one carbon atom in the chain optionally is replaced by $-\text{N}(\text{R}^6)(\text{R}^7)-$; and

Z is $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_3^-$, or $-\text{CO}_2^-$,

wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 and R^7 , independently are H or straight or branched chain $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, and R^5 is H or straight or branched chain $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl or trialkylsilyl;

(b) an effective amount of a foam stabilizing agent, and

(c) an effective amount of at least one non-fluorinated surfactant,

wherein said composition does not contain an effective amount of a perfluorinated surfactant that does not conform to formula I.

8. The composition according to claim 7 wherein said non-fluorinated surfactant is an anionic surfactant.

9. The composition according to claim 7 or claim 8, wherein said foam stabilizing agent is a glycol ether.

10. The composition according to any of claims 7-9, further comprising a corrosion inhibitor.

11. The composition according to any of claims 7-10, wherein Y is $-\text{S}-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)\text{CON}(\text{R}^2)-$.

12. The composition according to claim 11, wherein R^1 is H or straight chain alkyl and R^2 is H.

13. The composition according to any of claims 7-10, wherein Y is $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-$.

14. The composition according to claim 13, wherein R^3 and R^4 are H or methyl.

15. The composition according to any of claims 7-10, wherein Y is -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-.
16. The composition according to claim 15, wherein R³ and R⁴ are H or methyl, and R⁵ is H or trialkylsilyl.
17. The composition according to any of claims 7-10, wherein Y is -O-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-.
18. The composition according to claim 17, wherein R⁵ is H or trialkylsilyl.
19. The composition according to any of claims 7-10, wherein Y is -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-N(R³)(R⁴)-.
20. The composition according to claim 19, wherein R³ and R⁴ are H or methyl, and R⁵ is H or trialkylsilyl.
21. The composition according to any of claims 7-10, wherein Y is -S-CH₂CH(OR⁵)CH₂-S-.
22. The composition according to claim 21, wherein R⁵ is H or trialkylsilyl.
23. The composition according to any preceding claim, further comprising an alkylpolyglycoside in the amount of 0.3 to 7%.
24. The composition according to any preceding claim, further comprising a polysaccharide gum in an amount of 0.1 to 5%.
25. The composition according to any of claims 7-24, comprising a plurality of perfluoroalkyl surfactants of the formula I.
26. The composition according to any preceding claim, wherein said foam stabilizing agent is present in an amount of 1-50%, said non-fluorinated surfactant is present in an amount of 0.1 to 30% and said perfluoroalkyl surfactant or mixture of surfactants of formula I is present in an amount of 0.5 to 20%.
27. A fire-fighting foam, comprising a composition according to any of claims 1-26, and an aqueous liquid.
28. The foam according to claim 27, wherein said aqueous liquid is brackish water or seawater.
29. A method of making a fire-fighting foam, comprising foaming a composition according to any of claims 1-26 with an aqueous liquid.
30. The method according to claim 29, wherein said aqueous liquid is brackish water or seawater.

31. An aqueous film- firefighting composition concentrate comprising:
- (a) an effective amount of a perfluoroalkyl surfactant having a structure represented by the formula I:



- wherein R_f is C_6 straight or branched chain perfluoroalkyl;
- X is $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ straight or branched chain alkylene, or $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ straight or branched chain alkenylene containing 1 or 2 alkene moieties;
- Y is selected from the group consisting of:
- $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^1)\text{CON}(\text{R}^2)-$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-$;
- $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-$; $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{S}-$;
- $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-$; and $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-\text{S}-$;
- L is $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ straight or branched chain alkylene, where one carbon atom in the chain optionally is replaced by $-\text{N}(\text{R}^6)(\text{R}^7)-$; and
- Z is $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_3^-$, or $-\text{CO}_2^-$,
- wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 and R^7 , independently are H or straight or branched chain $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, and R^5 is H or straight or branched chain $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl or trialkylsilyl;
- (b) an effective amount of a fluorinated foam stabilizing agent containing 3 to 7 perfluorinated carbon atoms, and
- (c) an effective amount of at least one non-fluorinated surfactant, and
- wherein said composition does not contain an effective amount of a perfluorinated surfactant that does not conform to formula I.

ABSTRACT

Aqueous film forming firefighting composition concentrates are provided that contain an effective amount of a monomeric zwitterionic or anionic C₆ perfluoroalkyl surfactant having a molecule weight less than 800 daltons. The compositions also contain an effective amount of a foam stabilizing agent, and an effective amount of at least one non-fluorinated surfactant. The composition has less than 0.8 % F, and is substantially free of any surfactant containing a perfluoroalkyl group containing more than 6 carbon atoms. The composition meets Military Specification MIL-F- 24385F.

RESUMEN

Se proveen concentrados de una composición contra incendios, que forma una película acuosa, los cuales contienen una cantidad efectiva de un surfactante de perfluoroalquilo, una cantidad efectiva de un agente estabilizador de espuma, y una cantidad efectiva de por lo menos un surfactante no fluorado. El surfactante de perfluoroalquilo es un surfactante de perfluoroalquilo C₆ zwitteriónico o aniónico monomérico, que tiene un peso molecular menor de 800 daltons. La composición tiene menos de 0,8 % F, y está sustancialmente libre de cualquier surfactante que contenga un grupo perfluoroalquilo con más de 6 átomos de carbono. La composición cumple la Especificación del Ejército de los Estados Unidos MIL-F- 24385F.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0040975

Bogotá D.C., Abril 30 de 2013 - 15:49:46

RECIBIDO DE : CASTILLO PINEDA SAS NI 860.046.502

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	522530606	30/04/2013	3.760.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00
			=====	

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-109639- -00000-0000

Fecha: 2013-04-30 17:12:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Abril 30 de 2013 - 15:49:47

SA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0040977

Bogotá D.C., Abril 30 de 2013 - 15:49:46

RECIBIDO DE : CASTILLO PINEDA SAS NI 860.046.502

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	522530606	30/04/2013	3.760.000.00

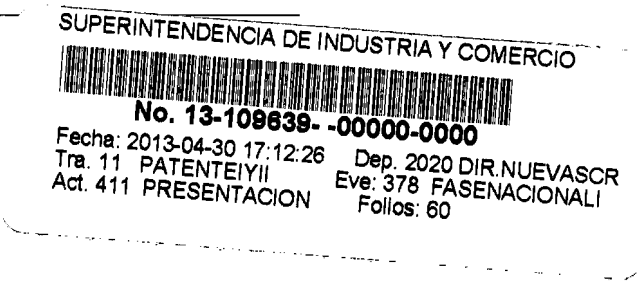
*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
21	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	630.000.00
				\$630.000.00

SON: **SEISCIENTOS TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____



Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Linea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Abril 30 de 2013 - 15:49:47



No. 13-109639- -00000-0000

Fecha: 2013-04-30 17:12:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐ Incompleta ☐	

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒ Incompleta ☐	

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐	

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐	