

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130626



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. A 62 d 1/00

(52) Kl. 61b-2

(21) Patentsøknad nr. 1365/70

(22) Inngitt 13.4.1970

(23) Løpedag 24.4.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 30.10.1969

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 7.10.1974

(62) Avdelt fra søknad
nr. 1697/69

(30) Prioritet begjært fra: 29.4.-, 7.5.-, 27.9.-,
25.10.1968 Storbritannia, nr. 20214/68,
21613/68, 46013/68, 50786/68, 50787/68

(71)(73) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
Imperial Chemical House,
Millbank, London S.W.1,
England.

(72) Harold Crosbie Fielding,
John Hutchinson og
Samuel John Webster,
alle: The Heath, Runcorn, Cheshire, England.

(74) Cand. mag. Johan H. Gørbitz.

(54) Komposisjon for fremstilling av brannslukkende skum.

Oppfinnelsen vedrører fremstilling av vandig skum som er egnet til å påføres brennende materialer, spesielt brennende væsker, f.eks. hydrokarbon-brennstoffer, for å slukke flammer og hindre gjenantennelse.

Det er kjent å anvende vandig skum ved brannslukning, enten alene eller sammen med findelte tørre brannslukkende kjemikalier, f.eks. natrium- og kalium-bikarbonat. Den sistnevnte slukker flammer når den blir spredt i forbrenningssonen, men gjenantennelse er alltid mulig så lenge som det blir igjen en udekket overflate av brennstoff. For å hindre dette er det nyttig å dekke overflaten med et skum, som dersom det er kontinuerlig og stabilt under de lokalt rådende forhold, i stor grad kan redusere muligheten for at det skal forekomme gjenantennelse.

Blant kjente skum for dette formål er slike som er basert på materialer som stammer fra proteiner og ofte er beskrevet som protein-skum. Disse er ikke ineffektive og er relativt billige, men de krever å bli spredd utover i tykke, tunge lag som lett sprekker. Da proteinskum ikke flyter lett, har det ingen selv-reparerende egenskaper, og følgelig utsettes brudd i skumlaget ferske områder av brennstoff for gjenantennelse. Proteinskum blir ofte gjort ustabilt og gjort i stand til å falle sammen av noen av de findelte kjemiske pulvere som blir anvendt til å slukke flammer, spesielt når disse kjemikalier er blitt behandlet med visse frittflytende eller anti-sammenklebende midler, f.eks. silikoner.

Overflateaktive midler som inneholder perfluoralkyl-grupper i molekylet er også kjent som brannslukkende skum. Dette skum er stabilt i nærvær av silikon-belagte pulver-materialer, f.eks. natrium- og kalium-bikarbonat, det sprer seg lett utover og gjendannes hurtig etter brudd.

Vi har nå oppdaget at visse fluor-inneholdende overflateaktive midler som er avledet fra tetrafluoretylen-oligomerer, lett kan oppskummes i vandige oppløsninger for å gi skum som har god stabilitet, god forenelighet med findelte brannslukkende kjemikalier, slik som natriumbikarbonat, høy motstand mot flammeangrep og mot brennende brennstoffer, og gode flyteeenskaper over overflaten av hydrokarbon-brennstoffer.

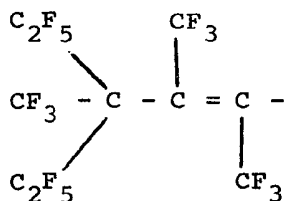
Vi har også funnet at noen overflateaktive midler som stammer fra forgrenete tetrafluoretylen-oligomerer og som inneholder forgrenete perfluor-grupper, er spesielt effektive når de blir innblandet i skum som stammer fra andre skum-produserende materialer.

Skummet blir derved gjort mer mobilt og derved gitt større dekke- og gjendekkende egenskaper, og det blir gjort i stand til å bli spredd hurtigere over en overflate, mens det bevarer eller endog øker sin termiske stabilitet og øker sin motstand mot å brennes når det kommer i kontakt med hydrokarbon-brennstoffer og flammer som innbefatter vannblandbare oppløsningsmidler, slik som alkoholer. Skummet blir også gjort mer stabilt til å bringes i kontakt med tørre kjemiske pulver-slukningsmidler. En ytterligere fordel ved å tilsette overflateaktive midler som stammer fra oligomerer, er at de gir skummet øket toleranse over-

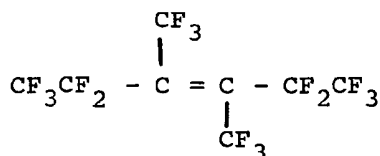
for brennstoffer, spesielt overfor bensin.

Det er således i henhold til oppfinnelsen tilveiebragt en komposisjon for fremstilling av et brannslukkende skum, og komposisjonen karakteriseres ved at den omfatter minst ett overflateaktivt middel bestående av en forgrenet rest av en tetrafluoretylen-oligomer inneholdende en perfluorkarbongruppe inneholdende minst én C_2F_5 forgrening og minst én CF_3 forgrening, bundet direkte eller indirekte til en hydrofil gruppe, og minst ett ytterligere middel som er et solubilisert protein eller proteinderivat eller et fluorkarbonoverflateaktivt middel inneholdende lineære fluorkarbongrupper.

De forgrenede oligomerer av tetrafluoretylen kan f.eks. fremstilles ved den fremgangsmåte som er beskrevet i B.P. 1.082.127. Det kan fremstilles en stor mengde forskjellige strukturer, men generelt søgter alle oligomerer høyforgrenede perfluorolefiner. F.eks. synes fluorkarbon-gruppen i $C_{10}F_{19}O.C_6H_5$, fra hvilken pentamer-oksybenzen overflateaktive-midler er avledet, å ha følgende oppbygning



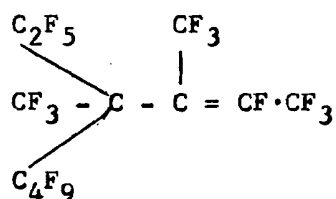
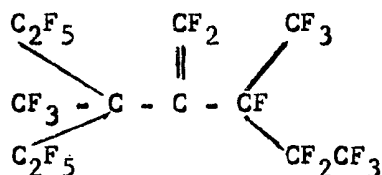
På samme måte er fluorkarbon-gruppen i $C_8F_{15}O.C_6H_5$ avledet fra tetramer med følgende struktur



I tilfelle av heksamer-derivater er oppbygningen basert på et antall av blandete heksamer-isomerer. Det er godtgjort at strukturene for to av heksamer-isomerene er overensstemmende med følgende formler

130626

4



De overflateaktive midler ifølge denne oppfinnelse er avledet fra tetrafluoretylen-oligomerer ved en rekke kjemiske reaksjoner, hvor alle er bestemt til å feste egnede hydrofile grupper til karbon-skjelettet i oligomeren. Ved visse reaksjoner, f.eks. de som er beskrevet i de britiske patenter nr. 1,130,822 og nr. 1,148,486, fraskiller nukleofiler som inneholder reaktive hydrogenatomer eller andre reaktive atomer, fluor fra den oligomere molekyll og danner en kovalent binding mellom oligomeren og nukleofilen.

I andre britiske patenter, f.eks. nr. 1.155.607 og nr. 1.176.492, er det beskrevet reaksjoner hvor den oligomere struktur blir modifisert. Det nukleofile angrep fjerner noen karbon- og fluor-atomer, og den resulterende oligomere rest blir, ved siden av at den er mindre, oppdaget å inneholde ett eller flere hydrogenatomer som er festet til de gjenværende karbonatomer.

De overflateaktive midler ifølge denne oppfinnelse er blant de som er beskrevet i ovennevnte søknader, eller de er beslektet med eller avledet fra produktene som er beskrevet der, og kan inneholde anioniske, kationiske, amfotere eller nøytrale hydrofile grupper. F.eks. kan det overflateaktive midlet $\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, som kan beskrives som tetrafluoretylen-pentameroksybenzen-natriumsulfonat, bli fremstilt ved en reaksjon mellom pentamer $(\text{C}_2\text{F}_4)_5$ og $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ for å gi produktet og natriumfluorid. Det kan også bli fremstilt ved å omsette pentamer og fenol i nærvær av en base for å danne $\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{OC}_6\text{H}_5$, sulfonere sistnevnte med oleum for å danne $\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ og så nøytralisere dette med natrium. Både tetramer og heksamer kan omsettes med fenol for å gi henholdsvis $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OC}_6\text{H}_5$ og $\text{C}_{12}\text{F}_{23}\text{OC}_6\text{H}_5$ fra hvilke sulfonsyrener og deres na-

triumsalter kan fremstilles på lignende måte. De tilsvarende kalium- og litium-, ammonium- eller tetra-alkyl-ammonium-salter kan fremstilles på samme eller lignende måte. Syrene eller de tilsvarende syreklorider kan omsettes med egnede diaminer, f.eks. alifatiske diaminer som inneholder 1 - 6 karbonatomer, for å danne en amid-binding ved en ende av diaminet, det fri amin blir etterpå kvaternisert for å danne et kationisk midtpunkt. F. eks. kan forbindelser med formelen $C_{2n}F_{4n-1}O_6H_4SO_2NH(CH_2)_mN^+(XYZ)A^-$ fremstilles fra oligomer oksybenzen-sulfonsyreklorider og alifatiske aminer. I slike forbindelser

kan n være 4, 5 eller 6,

m kan være fra 1 - 6, fortrinnsvis 3,

X, Y og Z kan være like eller forskjellige og representere alkyl-grupper, fortrinnsvis metyl- eller etyl-grupper, og

A er et hvilket som helst anion, fortrinnsvis et anion som stammer fra en kvaterniseringsreaksjon.

Kvaterniseringsreaksjonen kan utføres med et alkylhalogenid, fortrinnsvis et alkyl-bromid eller -jodid, eller et alkylsulfat, fortrinnsvis dimetylsulfat. Anioner kan deretter bli byttet om ønskes, og derfor kan de anvendte overflateaktive midler inneholde hvilken som helst anion som tillater en passende oppløselighet i vann.

Eksempler på overflateaktive forbindelser til anvendelse som skumningsmidler og som kan fremstilles fra de egnede oligomer/oksybenzen-sulfonsyrer eller -syreklorider er

$C_8F_{15}OC_6H_4SO_3^-Na^+$ avledet fra tetrameren C_8F_{16} ,

$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_3^-NH_4^+$ avledet fra pentameren $C_{10}F_{20}$,

$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3I^-$ avledet fra pentameren $C_{10}F_{20}$, og

$C_{12}F_{23}OC_6H_4SO_3^-N^+(C_2H_5)_4$ avledet fra tetrameren $C_{12}H_{24}$.

Omsetningen av oligomerer med metylestrene av natrium-p-hydroksybenzoesyre og hydrolysen av produktet for å gi oligomer oksybenzoesyre er også beskrevet i britisk patent nr. 1,130,822. Fra slike oksybenzoesyre-derivater av tetramer, pentamer eller heksamer kan det fremstilles en rekke overflateaktive midler, f.eks. salter med formel $C_{2n}F_{4n-1}OC_6H_4COO^-M^+$, hvor n er 4, 5 eller 6. M kan være et

alkalimetall, fortrinnsvis natrium, kalium eller litium, ammonium-gruppen, tetraalkylammonium, fortrinnsvis tetrametyl eller tetra-etyl-ammonium, eller hvilke som helst andre basiske grupper som er i stand til å danne salter med benzosyrer, f.eks. en alifatisk amino-gruppe eller en pyridin-gruppe.

Det kan fremstilles andre overflateaktive midler fra de oligomere oksybenzosyrer ved omsetning av karboksylsyren (eller om ønskes syrekloridet) med molekyler som har en N-H-gruppe, fortrinnsvis en primær eller sekundær amino-gruppe. Det kan således fremstilles oligomere oksybenzamid-derivater, og dersom det således adderte molekyl inneholder hydrofile grupper, f.eks. karboksylsyre eller salter derav, i tillegg til N-H-gruppen, er det fremstilt overflateaktive forbindelser uten ytterligere reaksjon. Det kan f.eks. fremstilles forbindelser fra aminosyrer med formelen $C_{2n}F_{4n-1}OC_6H_4CO-N(L)-COO^{-}M^{+}$, hvor L er en alkyl-gruppe og M kan være et hydrogenatom, et alkalimetallatom, en ammonium-gruppe eller tetraalkylammonium-gruppe.

Alternativt kan hydrofile trupper bli festet ved påfølgende reaksjoner, f.eks. ved kvaternisering av den frie amino-gruppe, når det blir anvendt et alifatisk diamin, for å fremstille forbindelser med den generelle formel

$C_{2n}F_{4n-1}OC_6H_4CONH(CH_2)_mN^{+}(XYZ)A^{-}$, hvor m kan være et lite helt tall, fortrinnsvis fra 1 - 6, X, Y og Z, som kan være like eller forskjellige, er alkyl-grupper, fortrinnsvis metyl eller etyl, og A^{-} kan være hvilken som helst anion som er oppnådd fra kvaterniseringsreaksjonen som foran omtalt.

Den fri amino-gruppe i diaminet kan bli omdannet til en amfolytisk gruppe ved omsetning med et beta-lakton, fortrinnsvis beta-propiolakton, hvorved det kan fremstilles forbindelser med formelen

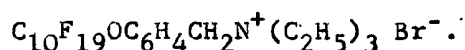
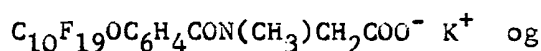
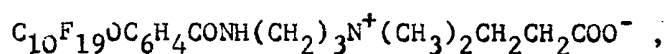
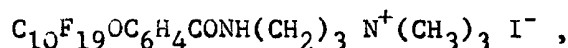
$C_{2n}F_{4n-1}OC_6H_4CONH(CH_2)_mN^{+}(XY)CH_2CH_2COO^{-}$ eller

$C_{2n}F_{4n-1}OC_6H_4SO_2NH(CH_2)_mN^{+}(XY)CH_2CH_2COO^{-}$, hvor n og m er som foran angitt og XY kan være alkyl-grupper, fortrinnsvis metyl eller etyl.

Oksybenzen-derivatet kan selv være en basisk gruppe, f.eks. gruppen $-OC_6H_4CH_2NXY$ (i hvilken X, Y kan være hydrogen eller alkyl), og den kan festes til den oligomere rest ved lignende reaksjoner som de som er beskrevet foran. Hydrofile grupper kan bli festet ved den basiske ende ved kvaternisering av $-NXY$ -gruppen eller ved omsetning med et lakton for å danne forbindelser med formel

$C_{2n}F_{4n-1}OC_6H_4CH_2N^+(XYZ)A^-$ eller

$C_{2n}F_{4n-1}OC_6H_4CH_2N^+(XY)CH_2CH_2COO^-$, hvor n, X, Y, Z og A er som foran angitt. Følgende er eksempler på forbindelser som blir anvendt som overflateaktive midler fremstilt fra tetrafluoretylen-pentameren ved de beskrevne reaksjoner



Analoge forbindelser kan om ønskes i alle tilfelle bli dannet fra tetrameren eller heksameren av tetrafluoretylen.

I britisk patent nr. 1,148,486 er det beskrevet reaksjoner mellom tetrafluoretylen-oligomerer og aminer som eliminerer HF til å danne forbindelser med formel $C_{2n}F_{4n-1}NXY$ hvori X og Y kan være like eller forskjellige og er hydrogen, alkyl- eller aryl-grupper. Straks et basisk derivat av oligomeren er blitt dannet, kan overflateaktive forbindelser bli fremstilt ved lignende reaksjoner som de som tidligere er beskrevet for de oligomere fenol-derivater som avsluttes med en basisk nitrogeninnholdende gruppe.

Forbindelser med den generelle formel $C_{2n}F_{4n-1}R$ kan fremstilles slik at R er en hydrofil gruppe fremstilt fra et diamin som beskrevet ovenfor, eller fra en glykol ved en analog reaksjon.

Diaminet kan f.eks. være et alifatisk diamin $NH_2(CH_2)_mNXY$ som kan bli omdannet til hydrofile grupper med formel $-NH(CH_2)_mN^+(XYZ)A^-$ eller $-NH(CH_2)_mN^+(XY)CH_2CH_2COO^-$, hvori m er fra 1 - 6.

XYZ kan være like eller forskjellige og kan være valgt fra hydrogen eller alkyl, fortrinnsvis metyl- eller etyl-grupper.

A er en anion oppnådd fra kvaterniseringsreaksjonen, fortrinnsvis bromid eller jodid.

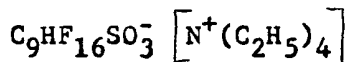
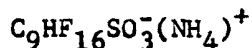
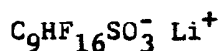
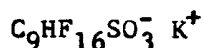
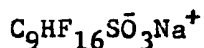
Dersom en glykol er festet til oligomeren, kan den hydrofile natur til gruppen R bli oppnådd f.eks. ved kondensasjon av etylenglykol eller polyetylenglykol. Derved kan det bli fremstilt overflateaktive midler fra tetrameren, pentameren og heksameren med formel $C_{2n}F_{4n-1}O(CH_2CH_2O)_z-T$, hvor z er polymerisasjonsgraden

for etylenglykol, fortrinnsvis et helt tall fra 1 - 20, og T er en avsluttende gruppe, fortrinnsvis metyl eller hydroksyl.

Reaksjonen mellom pentamer og alkalimetall-sulfitt eller -bisulfitt beskrevet i britisk patent nr. 1.155.607 kan anvendes til å fremstille overflateaktive derivater av tetrafluor-etylen-pentamer med den generelle formel $C_9HF_{16} \cdot SO_3R$.

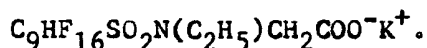
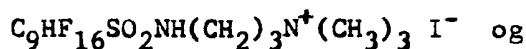
Gruppen R kan være hydrogen, et metall, f.eks. et alkali-metall, eller en nitrogen-inneholdende ion, f.eks. ammonium eller tetraalkylammonium. Oppbygningen av fluorkarbon-kjeden synes å ha formen $(C_2F_5)_2 (CF_3) C \cdot CH = C(CF_3)$, hvor et umettet karbonatom heller bærer et hydrogenatom enn et fluoratom eller et fluorett alkyl-radikal.

Eksempler på overflateaktive midler som kan anvendes til å fremstille skum er



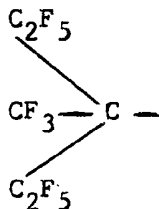
Sulfonsyren $C_9HF_{16}SO_3H$ kan anvendes som et mellomprodukt til å fremstille andre overflateaktive forbindelser ved lignende fremgangsmåter som de som er beskrevet for oksybensensulfonsyre. Sulfonamid-derivater med formel $C_9HF_{16}SO_2NR^1R^2$ kan f.eks. bli fremstilt når R^1 kan være hydrogen eller en alkyl-gruppe, fortrinnsvis metyl eller etyl, og R^2 er en hydrofil gruppe dannet f. eks. ved kvaternisering av et nitrogenatom, nøytralisering med alkali av en karboksyl- eller sulfon-syre eller ved polymerisering av etylenglykol.

Eksempler på forbindelser som kan bli fremstilt innbefatter forbindelsene



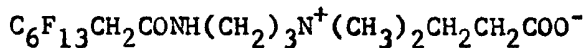
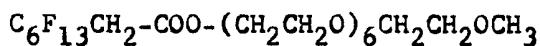
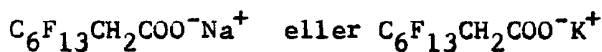
En reaksjon av pentamer med alkalier beskrevet i britisk patent nr. 1.176.492 kan anvendes til å fremstille overflateaktive midler med formelen $C_6F_{13}CH_2CO - Q$, hvor Q er en hydrofil gruppe. I disse forbindelsene er strukturen til C_6F_{13} -gruppen antatt å være

130626

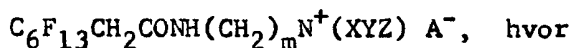


Det overflateaktive midlet kan f.eks. være en karboksylsyre (når Q er en hydroksyl-gruppe), et salt av karboksylsyre (f. eks. et natrium- eller kalium-salt, et ammoniumsalt eller et kvartært ammonium-salt), et amin (når Q er en amino-gruppe) eller et N-substituert amid. Alternativt kan Q være en forestringsgruppe som inneholder en hydrofil enhet, f.eks. en polyoksymetylen-kjede, en polyoksyetylen-kjede eller en alkyl-gruppe som inneholder et kationisk eller anionisk senter.

Eksempler på forbindelser som er avledet fra $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ og som kan anvendes til å fremstille skum, innbefatter:



og forbindelser med formelen



m er et helt tall fra 1 - 6, fortrinnsvis lik 3,

XYZ er alkyl-grupper som kan være like eller forskjellige, og er fortrinnsvis metyl eller etyl,

A^- er en anion som stammer fra en kvaterniseringsreaksjon, og forbindelser med formelen

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{LA}^m$, som kan oppnås ved kvaternisering av $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$, hvori L er en alkyl-gruppe, fortrinnsvis metyl eller etyl, og A er en gruppe som er i stand til å bli anion, fortrinnsvis bromid, jodid eller alkylsulfat.

Ved fremstilling av det vandige skum fra hvilken som helst av de forannevnte oligomere derivater, kan overflateaktive midler anvendes enkeltvis eller som blandinger. Det er ofte nyttig med blandinger for å oppnå maksimalt med ønskede skum-egenskaper. Skum-forbedrere kan, om ønskes, inntas i oppløsningene av overflateaktive midler, f.eks. cellulose-etere, alkalikarboksy-

metyl-celluloser, polyalkylen-oksyder, polyalkylen-glykoler, hydrolyserte proteiner, oppløseliggjort lim og overflateaktive midler av syntetiske ikke-fluor-kjemikalier, og skumforsterkere. Ved anvendelsen av skum mot brann blir ofte en konsentrert oppløsning av de overflateaktive midler og skum-forbedrere fortynnet på brannstedet ved anvendelse av hvilken som helst lett tilgjengelig vannforsyning. Hvilke som helst av de skumbare komposisjoner som her er åpenbart kan fortynnes med hvilket som helst naturlig forekommende vann, innbefattet sjøvann.

Ved fremstilling av skum blir de oligomer-baserte overflateaktive midler passende anvendt i vandige oppløsninger med konsentrasjoner på 0,1 - 5 vekt-%, fortrinnsvis 0,25 - 1,0 vekt-%, av komposisjonen umiddelbart før oppskumming. En passende konsentrasjon for skum-forbedrer er 0,05 - 1,0 vekt-% av komposisjonen før oppskumming. For å utvikle skummet kan oppløsningen bli blåst med en ikke-antennbar gass, f.eks. nitrogen eller et fluorkarbon-drivmiddel, eller bare rørt, f.eks. med en roterende propell eller kost. Oppfinnelsen er ikke begrenset til disse områder siden det ofte blir fremstilt konsentrerte oppløsninger.

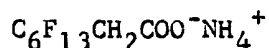
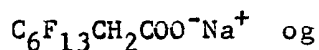
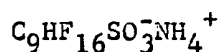
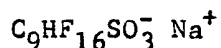
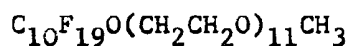
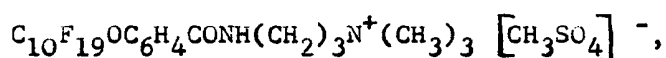
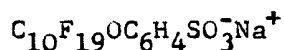
I komposisjoner hvor det oligomer-baserte overflateaktive midlet er til stede sammen med et ytterligere middel til å frembringe et brannslukkende skum, kan det andre midlet f.eks. være avledet fra et protein, et modifisert protein, en hydrofil makromolekylær forbindelse (om ønskes basert på cellulose) eller et syntetisk overflateaktivt middel. Når det ytterligere skumningsmiddel er avledet fra et protein, kan det f.eks. inneholde lim, stabiliserte derivater av albuminer eller globuliner, eller hydrolyserte derivater av protein som inneholder slike materialer som blod, soyabønner eller keratin. Når det ytterligere skumningsmiddel hovedsakelig er avledet fra syntetiske materialer, kan det f.eks. innbefatte såpe, ammonium- eller natrium-laurylsulfat, ammonium- eller natrium-lauryletersulfat, alkylbenzensulfonater, alkyl-naftalensulfonater, og kan være brannslukkende sammensetninger basert på hvilke som helst av disse materialer.

Skum som er fremstilt fra mange av de makromolekylære forbindelser som foran er beskrevet, f.eks. protein-derivater, er ofte relativt stivt, men det kan bli gjort mer mobilt ved nærvær av et annet overflateaktivt middel, og dersom det andre overflateaktive midlet er en forbindelse basert på oligomerer av tetrafluoretylen, som det er gitt eksempler på her, blir de brannslukkende egenskaper til skummet forbedret.

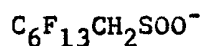
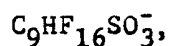
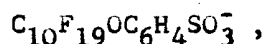
Skumningsmidlet som ikke er avledet fra forgrenete oligomerer av tetrafluoretylen blir ofte anvendt for brannslukkende formål ved konsentrasjoner i vann på mellom 0,1 og 6,0 vekt-%, vanligvis ved mellom 0,5 og 2,5 vekt-%, av den skummende ingrediens, når midlet er basert på et protein.

Overflateaktive midler som er basert på tetrafluoretylen-oligomerer i henhold til oppfinnelsen, kan tilsettes til den vandige oppløsning for skummingen ved en konsentrasjon på mellom 0,001 og 0,1 vekt-%, fortrinnsvis mellom 0,01 og 0,03 vekt-%. Komposisjoner som er konsentrerte former av disse oppløsninger, med eller uten vann, kan lett bli fremstilt klar for fortynning med vann for utviklingen av skummet.

Eksempler på overflateaktive midler som forbedrer egenskapene til ikke-fluorkarbon-basert brannslukkende skum, innefatter forbindelsene



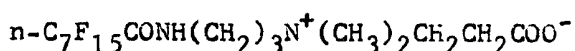
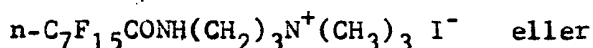
Når det ikke-fluorkarbon-baserte skumningsmiddel er avledet fra et protein eller et modifisert protein, inneholder fortrinnsvis det tilsatte overflateaktive midlet en anionisk gruppe festet til tetrafluoretylen-oligomer-resten, f.eks. en slik anionisk gruppe som



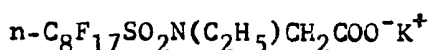
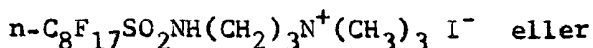
eller $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-$

I forskumbare komposisjoner som inneholder et oligomer-basert overflateaktivt middel og et ytterligere konvensjonelt mid-

del for å fremstille brannslukkende skum, kan det ytterligere mid-
del inneholde en fluorkarbon-kjede som ikke er avledet fra for-
grenete tetrafluoretylen-oligomerer. Disse fluor-kjemiske midlene
stammer vanligvis fra forbindelser som inneholder rettkjedete el-
ler vesentlig rettkjedete perfluoralkyl-grupper med 4 - 12 karbon-
atomer i lengden, f.eks.



avledet fra pentafluoroktansyre, $n-C_7F_{15}COOH$, og



avledet fra perfluor-n-oktansulfonsyre $n-C_8F_{17}SO_3H$, og

$(CH_3)_2CF-(CF_2)_5COO^- [NH_4^+]$ og $CF_3CF(CF_2)_5COO^-NH_4^+$ avledet fra ω -
trifluormetyl-perfluor-n-oktansyre.

Den totale konsentrasjon av fluorkjemiske overflate-
aktive midler i den vandige komposisjon som skal oppskummes, er
passende fra 0,1 - 5 vekt-%, fortrinnsvis 0,25 - 1,0 vekt-%, men
det kan fremstilles konsentrerte oppløsninger opptil 50% som er
egnet til å fortynnes. Vektforholdet i blandingen mellom de mid-
ler hvis molekyler er avledet fra tetrafluoretylen-oligomerer, og
de midler hvis molekyler har fluoralkyl-grupper som ikke er av-
ledet fra forgrenete tetrafluoretylen-oligomerer, er fra 100:1
til 1:1, fortrinnsvis fra 20:1 til 5:1.

Skummet som inneholder overflateaktive midler som stam-
mer fra forgrenete tetrafluoretylen-oligomerer som beskrevet her,
er oppdaget å inneha forbedrete egenskaper som er verdifulle for
brannslukningsformål. I tillegg til forbedringene i bevegeligheten
til skummet, som er forårsaket av det oligomer-baserte overflate-
aktive middel, er det blitt oppdaget slående forbedringer i mulig-
heten for skummet til å motstå flammer. Også skumme-evnen til
mange skumningsmidler som anvendes ved brannslukning blir sterkt
svekket ved nærværet av bensin eller andre hydrokarbon-brennstof-
fer, spesielt het eller brennende bensin. Skum og skumbare kompo-
sisjoner ifølge denne oppfinnelse innehar spesielt god bensin-
toleranse, og viser derfor sterkt forbedret brannslukkende ytelse
overfor bensin-branner sammenliknet med annet skum som ikke inne-
holder noen fluorkjemikalier.

Skum og skumbare komposisjoner som er åpenbaret her er også forenelige med tørre kjemiske brannslukningsmidler, f.eks. brannslukkende komposisjoner som innbefatter natriumbikarbonat, kaliumbikarbonat, ammoniumfosfat, kaliumklorid, kaliumsulfat eller de brannslukkende komposisjoner som er gjenstand for vårt britiske patent nr. 1.168.092.

De tørre pulver-brannslukningsmidler hindrer ofte ikke gjenantennelse i varme faste stoffer ved brann, og skummet ifølge denne oppfinnelse kan påføres for å dekke det varme faste stoff og hindre mulig gjenantennelse. Således kan skum som inneholder tetrafluoretylen-oligomer-baserte overflateaktive midler, enten som en hovedbestanddel eller som en sekundær modifierende bestanddel til annet skum, utgjøre et nyttig utfyllende brannslukningssystem til angrepet med brannslukningsmidler av tørt pulver.

Oppfinnelsen blir belyst men ikke begrenset av de følgende eksempler i hvilke deler er vektdeler, og prosenter er vektprosenter, dersom ikke annet blir angitt.

EKSEMPEL

Vurderingen av overflateaktive midler som stammer fra tetrafluoretylen-oligomerer for anvendelse som, eller som tilsetning til brannslukkende skum, ble utført ved å taksere følgende fem egenskaper til skum-prøven:

- (i) skumme-evne og skumstabilitet,
- (ii) evne til å motstå flammer,
- (iii) skumbevegelighet og gjenlukkende egenskaper,
- (iv) toleranse overfor bensin og
- (v) forenelighet med findelte brannslukkende tørre pulvere.

(a) Skumme-evne og skumstabiliteten ble vurdert ved å måle "fjerdedels dreneringstid" (tiden i sekunder som trengs for at 25% av det opprinnelige væskeinnholdet i skum, som er fremstilt ved å oppskumme 100 ml oppløsning til en utvidelse på 8 ganger, skal renne vekk og samles som væske ved bunnen av skummet).

(b) Mulighet for å motstå flammer ble målt ved å bestemme "tilbake-brenningstid" (tiden i sekunder som trengs for at et gitt volum med skum som er utsatt for en bensin-flamme, skal bryte sammen eller forsvinne). Apparatet til å måle "tilbake-brenningstiden" består av en sirkulær messingskål som er 20,3 cm i diameter

og 5,08 cm dyp og som er delt i to like rom av en vertikal skillevegg som er beliggende langs en diameter. Den øvre kant av skilleveggen er i samme plan som kanten av skålen, mens dens nedre kant avsluttes 3,175 cm over bunnen av skålen. 500 ml bensin blir hellet i skålen og et rom blir så fylt jevnt med et lag av skum på bensinen og opp til kanten. Bensinen i det andre rommet blir så tent på. Man har således et bestemt volum skum utsatt for en tilnærmet konstant varmekilde. Tiden som medgår for at skummet skal forsvinne fullstendig og bensinen brenne friskt i begge rom er "tilbakebrenningstid".

(c) Bevegeligheten til skummet ble målt visuelt, og også ved å sammenligne skjærspenningen med skum fremstilt under identiske forhold.

(d) Toleransen overfor bensin ble bedømt delvis ved å observere prestasjonen i "tilbakebrennings"-prøven, da en forbedret "tilbakebrenningstid" viste en forbedret toleranse overfor varme og varmt brennstoff. Se også prøve (f) nedenfor.

(e) Foreneligheten til skum utviklet fra fluorkjemikalier alene, med findelte brannslukkende pulvere, blir målt empirisk ved å strø 3 g natriumbikarbonat som er overflatebehandlet med forbindelser som er kjente i industrien, f.eks. stearater, palmittater og silikoner, på $232,257 \text{ cm}^2$ skum og så observere hvorvidt skummet faller sammen eller ikke. Se også prøve (g).

(f) Toleransen overfor bensin ble også målt ved følgende prøve.

Skummet ble innsprøytet i bunnen av en kolonne med bensin, 15,24 - 30,48 cm høy, og ført gjennom bensinen på en turbulent måte, idet det opptar bensin ettersom det stiger opp. Skummet som ankommer til overflaten av bensinen inneholder noe bensin ved en konsentrasjon som er avhengig av høyden på kolonnen hvorigjennom skummet har steget. Det forurensede skum ble samlet og delt i to deler.

(i) En del ble hellet i en stålpanne, 10,16 cm i diameter, og en flamme ble holdt nær overflaten av skummet, og de brennende karakteristikker ble notert.

(ii) Den andre del ble frosset, pulverisert i en morter, og gitt anledning til å varmes opp, bensin- og vann-fasene ble atskilt, og prosenten med bensin målt.

(g) Evnen til å motstå flammer med og uten tørre pulver-

brannslukningsmidler ble vurdert ved å måle tiden til å ødelegge skummet på følgende måte, henvist til som "Innendørs pulver-for-enelighets-prøve".

350 cm³ bensin med motorkvalitet ble anbrakt i en stålpanne med åpen topp med dimensjonene 25,4 cm x 12,7 cm x 5,8 cm dyp og inneholdende en vertikal trådduk plassert 2,54 cm fra en side av pannen og som strekker seg vertikalt fra bunnen av pannen. Skilleveggen var laget av 16 mesh stålglas.

Skummet til prøven ble hellet i det store rom, og 10 g av et brannslukkende pulver ble så siktet ned på skum-overflaten. Bensinen ble antent, og tiden som medgikk for fullstendig skum-ødeleggelse ble nedtegnet som "tilbakebrenningstiden". Fremgangsmåten ble gjentatt, men det ble ikke tilsatt noe pulver, og tiden ble igjen målt for fullstendig skumødeleggelse.

(h) A.U.K. Ministry of Defence prøve (Forskrift DEP 1420) ble også brukt til å demonstrere den generelle brannslukkende effektiviteten til skummet.

226,792 g pulver blir fordelt over overflaten til 22,72 liter bensin som befinner seg i et trau som er 0,9144 meter i diameter og 10,16 cm dypt. Bensinen blir antent og gitt anledning til å brenne i 60 sekunder før påføringen av skummet med en hastighet av 1,59 liter væske pr. minutt (0,227 liter/6,45 cm²/minutt). Skummet, med et utvidelsesforhold på 8, er fremstilt fra en 3% oppløsning av protein-konsentrat (ekvivalent til 1% protein). Det blir innsprøytet fra en dyse med 7,144 mm i diameter, og anbrakt 20,3 cm fra midten av ilden, og er rettet mot å falle inn i sentrum av trauet. Tre strålingsmålere er anbrakt rundt ilden for å måle strålingsintensiteten. Ilden blir betraktet for å være kontrollert når dens intensitet er redusert til 10% av verdien ved slutten av de 60 sekunders forbrenning.

(j) Gjenlukkende egenskaper i nærvær av oligomer-baserte overflateaktive midler ble vist ved følgende prøve.

Ved avslutningen av prøven skissert ovenfor, ble et lite område med brennstoff (tilnærmet 15,2 cm x 15,2 cm) frilagt ved å åpne skumdekket. Brennstoffet ble gjenantent, og skumdekket spredde seg utover det frilagte brennstoff og slukket flammene. Dette hendte ikke i fravær av de oligomer-baserte overflateaktive midler.

Eksempel 1

Flere overflateaktive midler som stammer fra tetra-

fluoretylen-oligomerer ble fremstilt som 0,25 vekt-% vandige oppløsninger, og de oppnådde resultater med hensyn til brannslukkende egenskaper var som vist i tabell 1. Hydroksypropylcellulose ble tilsatt til noen av oppløsningene som detaljert vist i tabell 1 med en konsentrasjon på 0,05 vekt-%.

Tabell 1

Overflateaktivt middel	Skum- forbed- rer	Prøve (a) Fjer- dedels dren- er- ings- tid i sek.	Prøve (b) Til- bake- brenn- ings- tid i sek.	Prøve (c) For- ene- lig- het
$C_8F_{15}OC_6H_4SO_3^- Na^+$	Ja	660	435	God
$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_3^- Na^+$	Ja	420	390	God
$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_3^- Na^+$	Nei	132	210	God
$C_{10}F_{19}OC_6H_4CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3 I^-$	Ja	180	380	S.god
$C_{10}F_{19}OC_6H_4CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CH_2COO^-$	Ja	162	180	God
$C_{10}F_{19}OC_6H_4CON(CH_3)CH_2COO^- K^+$	Ja	120	280	God
$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3 I^-$	Ja	120	210	God
$C_{10}F_{19}HN(CH_2)_3N^+(CH_3)_3 I^-$	Nei	120	195	God
$C_{10}F_{19}OC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_3 Br^-$	Ja	120	210	God

Eksempel 2

Tabellene 2 og 3 viser resultatene av brannslukkende vurderings-prøver for overflateaktive midler tilsatt et 2% prote-inskum. Konsentrasjonen av fluor-forbindelse var 0,02 vekt-%.

Tabell 2

Skum-oppløsning	Fluorinneholdende overflateaktivt middel	Prøve (a) Fjerdedels drenerings- tid. Minutter	Prøve (b) Tilbake- brennings- tid. Minutter.
Protein	Ingen	5	2 1/4
"	$C_8F_{15}OC_6H_4SO_3^- Na^+$	9	3 3/4
"	$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_3^- Na^+$	6	2 1/2
"	$C_{10}F_{19}OC_6H_4COO^- Na^+$	10	3

Tabell 3

Toleranse overfor bensin. Prøve (f)

Skum	Bensin opptak %	Brann-karakteristikker
1,3 % protein alene	10	Brenner lett, slukket etter 20 sekunder
"	15	Brenner lett, slukket etter 30 sekunder
"	30	Brenner lett, brent til ødeleggelse
1,3 % protein + 0,02 % $C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_3^- Na^+$	10	Ville ikke antenne
" " " " "	25	Vanskelig å antenne, slukket etter 5 sekunder
" " " " "	30	Vanskelig å antenne, slukket etter 15 sekunder

130626

18

Tabell 4

Innendörs pulver-forenelighets-pröve (g)

Skum	Tid for fullstendig ödeleggelse (min.)	
	Sammenligning (ikke pulver)	Med NaHCO ₃ - brannsluknings- pulver
1,3 % protein alene	3,5	1,5
" + 0,02% C ₈ F ₁₅ OC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ Na ⁺	10,0	9,25
" + 0,02% C ₁₀ F ₁₉ OC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ Na ⁺	10,75	10,0
" + 0,02% C ₁₂ F ₂₃ OC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ Na ⁺	7,0	6,25
" + 0,02% C ₁₀ F ₁₉ OC ₆ H ₄ COO ⁻ Na ⁺	7,0	7,0
1 % naftalensulfonsyre-base	1,5	1,25
1 % naftalensulfonsyre-base + +0,002% C ₁₀ F ₁₉ OC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ Na ⁺	2,5	2,5
1,3 % protein alene *	<1/2 min.	<1/2 min.
" + 0,02% C ₁₀ F ₁₉ OC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ Na ⁺ *	7,0	7,0
Oppløsninger i sjøvann		
1,3 % protein alene	10,0	3,25
" + 0,02% C ₁₀ F ₁₉ OC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ Na ⁺	13,5	13,0

* Bensin som inneholder 10% industriell metylert sprit.

Tabell 5

Prøver på generell brannslukkende effektivitet (h) og (j)

Skum	Tid for å oppnå 9/10 kontroll (sek.)	
	Ikke noe pulver	Med NaHCO_3 brannsluknings- pulver
Protein alene	90	210
1,0 % protein + 0,03% $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$	80	80
" + 0,03% $\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$	70	75
" + 0,02% $\text{C}_{12}\text{F}_{23}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$	100	125

Eksempel 3

Resultatene av brannslukkende prøver for skum fremstilt fra 0,25% vandige oppløsninger av det overflateaktive midlet $\text{C}_9\text{HF}_{16}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ sammen med en skumforbedrer, er vist i tabell 6.

Effekten av det samme overflateaktive midlet ved en konsentrasjon på 0,02% på et 1,3% proteinskum er vist i tabell 7.

Tabell 6

Skumforbedrer Konsentrasjon 0,01 vekt-%	Prøve (a) Fjerdedels dreneringstid (sek.)	Prøve (b) Tilbake- brennings- tid. (sek.)	Prøve (c) Pulver for- enelighet
Hydroksypropyl-cellulose	335	130	Ja
Polyetylenoksyd	280	150	Ja

130626

Tabell 7

Skum	Pröve (a) Fjerdedels dreneringstid (min.)	Pröve (b) Tilbake- brennings- tid (min.)
Protein	10	1,5
Protein+(C ₂ F ₅) ₂ (CF ₃)CCH = C(CF ₃)SO ₃ ⁻ Na ⁺	7	3,0

Tabell 8Pröve på bensin-toleranse (f)

Skum	Bensin opptak %	Brann-karakteristikker
1,3 % protein alene	10	Brenner lett, slukket etter 20 sekunder
"	30	Brenner lett, brent til ødeleggelse
1,3 % protein + 0,02% (C ₂ H ₅) ₂ (CF ₃)CCH = C(CF ₃)SO ₃ ⁻ Na ⁺	10	Vanskelig å antenne, slukket etter 15 sekunder
"	30	Vanskelig å antenne, slukket etter 45 sekunder

Tabell 9Innendørs pulver-forenelighets-pröve (g)

Skum	Tid for fullstendig ødeleggelse (min.)	
	Sammenligning (ikke pulver)	Med NaHCO ₃ - brannsluknings- pulver
1,3 % protein alene	3,3	1,5
1,3 % protein + 0,02% (C ₂ F ₅) ₂ (CF ₃)CCH = C(CF ₃)SO ₃ ⁻ Na ⁺	6,0	4,5

Eksempel 4

Resultatene av brannslukkende prøver på skum som var fremstilt fra 0,25% vandige oppløsninger av overflateaktive midler med den generelle formel $C_6F_{13}CH_2CO-X$, er vist i tabell 10. En skum-forbedrer, hydroksypropylcellulose, ble også anvendt, som vist ved konsentrasjonene vist i tabell 10.

Effekten av 0,02 vekt-% av de samme overflateaktive midler på et 1,3 % proteinskum er vist i tabellene 11, 12 og 13.

Tabell 100,25 % vandige oppløsninger

Overflateaktivt middel	Skum-forbedrer Konsentrasjon (vekt)	Fjerdedels drenerings- tid (sek.)
$(C_2F_5)_2(CF_3)CCH_2COO^- Na^+$	0,05 %	160
$(C_2F_5)_2(CF_3)CCH_2COO(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_2OCH_3$	0	100
$(C_2F_5)_2(CF_3)CCH_2CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CH_2COO^-$	0,25 %	50
$(C_2F_5)_2(CF_3)CCH_2COCH_2CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_3 I^-$	0,25 %	20

Tabell 11

Skum	Fjerdedels drenerings- tid (min.)	Tilbake- brennings- tid (min.)
Protein	10	1,5
Protein + $(C_2F_5)_2(CF_3)CCH_2COO^- Na^+$	7,5	2,0

130626

Tabell 12

Prøve på toleranse overfor bensin (f)

Skum	Bensin opptak %	Brann-karakteristikker
1,3 % protein alene	10	Brenner lett, slukket etter 20 sekunder
"	30	Brenner lett, brent til ødeleggelse
" + 0,02% $(C_2F_5)_2(CF_3)CCH_2COO^-Na^+$	10	Vanskelig å antenne, slukket etter 30 sekunder
" " " " "	30	Vanskelig å antenne, slukket etter 45 sekunder

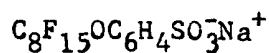
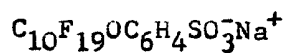
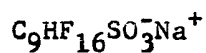
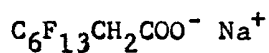
Tabell 13

Innendørs pulver-forenelighets-prøve (g)

Skum	Tid for fullstendig ødeleggelse (min.)	
	Sammenligning (ikke pulver)	Med $NaHCO_3$ -brannslukningspulver
1,3 % protein alene	3,5	1,5
" + 0,02% $(C_2F_5)_2(CF_3)CCH_2COO^-Na^+$	6,0	4,5

Eksempel 5

Det ble oppskummet en protein-oppløsning (1,3 vekt-%) med og uten følgende overflateaktive midler, hver med konsentrasjon på 0,02 vekt-%.



og prøven (c) ble anvendt for hvert skum hver for seg.

Den oppskummete protein-oppløsning uten tilsatt overflateaktivt middel ga et stivt skum med dårlig flyte-evne. Skummene som var fremstilt fra protein-oppløsningen som inneholdt 0,02 vekt-% av de overflateaktive midler, var mindre stive og flöt lettere. Skjærfastheten til proteinskummet var tilnærmet tre ganger skjærfastheten til proteinskummene som inneholdt de fluor-kjemiske overflateaktive midlene.

Eksempel 6

Det ble fremstilt følgende komposisjoner som inneholdt blandinger av to overflateaktive midler, hvorav et inneholder en rett perfluoralkyl-kjede ($n\text{-C}_7\text{F}_{15}$) og et inneholder en forgrenet perfluorkarbon-kjede ($\text{C}_{10}\text{F}_{19}$) :

- (i) 90% av $\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$,
 10% av $n\text{-C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$,
- (ii) 90% av $\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ og
 10% av $n\text{-C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{I}^-$,

alle prosenter er vektprosent.

Begge blandinger hadde god forenelighet med findelt natriumbikarbonat som var behandlet med kjente fri-flytnings-midler, f.eks. silikoner eller stearater. Fjerdedels dreneringstider (a) og tilbakebrenningstider (b) ble målt for vandige oppløsninger som inneholdt 0,02 vekt-% av blandingen og 0,05 vekt-% av en hydroksypropylcellulose som skum-forbedrer. Resultatene er vist i tabell 14.

Tabell 14

Overflateaktivt middel	Prøve (a) Fjerdedels dreneringstid (sek.)	Prøve (b) Tilbake- brenningstid (sek.)
Komposisjon (i)	840	450
Komposisjon (ii)	120	195
$n\text{-C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	240	225
$\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$	420	390

130626

P a t e n t k r a v:

1. Komposisjon for fremstilling av et brannslukkende skum, k a r a k t e r i s e r t ved at den omfatter minst ett overflateaktivt middel bestående av en forgrenet rest av en tetrafluoretylen-oligomer inneholdende en perfluorkarbongruppe inneholdende minst én C_2F_5 forgrening og minst én CF_3 forgrening, bundet direkte eller indirekte til en hydrofil gruppe, og minst ett ytterligere middel som er et solubilisert protein eller protein-derivat eller et fluorkarbonoverflateaktivt middel inneholdende lineære fluorkarbongrupper.
2. Komposisjon i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det ytterligere middel er en perfluoralkyl-forbindelse som inneholder fra 4 til 12 karbonatomer.
3. Komposisjon i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det ytterligere middel er et derivat av perfluor-n-oktansyre eller perfluor-n-oktansulfonsyre.
4. Komposisjon i henhold til hvilket som helst av kravene 2 og 3, k a r a k t e r i s e r t ved at vektforholdet mellom de midlene som inneholder resten av en forgrenet tetrafluoretylen-oligomer, og de midlene som ikke stammer fra forgrenete oligomerer, er fra 1:1 til 100:1.
5. Komposisjon i henhold til krav 4, k a r a k t e r i s e r t ved at vektforholdet er fra 5:1 til 20:1.
6. Komposisjon i henhold til krav 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t ved at det overflateaktive middel inneholdende resten av en forgrenet tetrafluoretylen-oligomer stammer fra tetrameren, pentameren eller heksameren av tetrafluoretylen.
7. Komposisjon i henhold til krav 1 til 6, k a r a k t e r i s e r t ved at det overflateaktive middel inneholdende resten av en forgrenet tetrafluoretylen-oligomer er et parasubstituert derivat av perfluoralkenyloksybenzen med formelen $C_{2n}F_{4n-1}O-C_6H_4CO-R$ eller $C_{2n}F_{4n-1}O-C_6H_4SO_2-R$, hvor R er en hydrofil gruppe og n er 4, 5 eller 6.

8. Komposisjon i henhold til krav 7,
k a r a k t e r i s e r t ved at R er en gruppe $-O^{-}M^{+}$, hvor M
er et hydrogenatom, et alkalimetall-atom, en ammonium-gruppe
eller en tetraalkylammonium-gruppe.
9. Komposisjon i henhold til krav 1 til 6,
k a r a k t e r i s e r t ved at det overflateaktive middel
inneholdende resten av en forgrenet tetrafluoretylen-oligomer
er en forbindelse med formel $C_{2n}F_{4n-1}R$, hvor n er 4, 5 eller 6,
og R er et radikal som stammer fra et diamin eller en glykol.
10. Komposisjon i henhold til krav 9,
k a r a k t e r i s e r t ved at R er en gruppe $-O(CH_2CH_2O)_zCH_3$,
hvor z er fra 1 til 20.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 1070289