

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4353580号
(P4353580)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 73/04 (2006.01) CO8G 73/04
A62D 1/02 (2006.01) A62D 1/02

請求項の数 14 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願平11-128008	(73) 特許権者	507051994
(22) 出願日	平成11年5月10日(1999.5.10)		ケムガード・インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2000-26601(P2000-26601A)		Chemguard Incorporated
(43) 公開日	平成12年1月25日(2000.1.25)		アメリカ合衆国、テキサス 76063、
審査請求日	平成18年5月10日(2006.5.10)		マンスフィールド、サウス・シックス・
(31) 優先権主張番号	60/084815		アベニュー 204
(32) 優先日	平成10年5月8日(1998.5.8)	(74) 代理人	100089705
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙の耐油脂剤及び水性消火泡中の泡沫安定剤としてのポリ-ペルフルオロアルキル置換ポリアミド

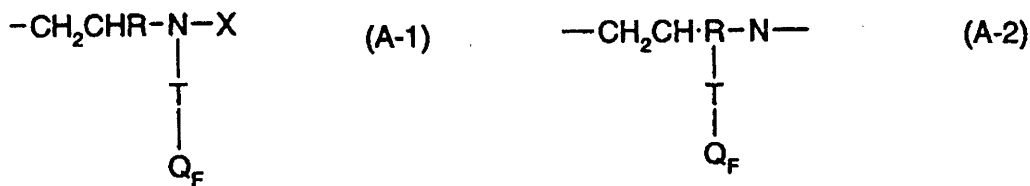
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペルフルオロアルキル-アリルオキシ-置換ポリアミノ酸、ペルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸、又はポリ-R_F-フルオロアリル-置換ポリアミノ酸である泡沫安定剤であって、

A-1及びA-2が、式(A-1)及び(A-2)：

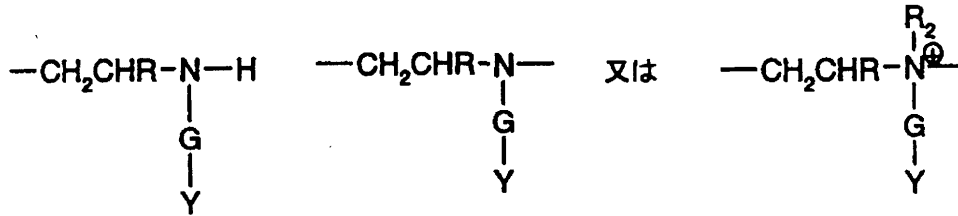
【化1】



のペルフルオロアルキル-置換アミノ基であり、

A-3が、下記式：

【化2】

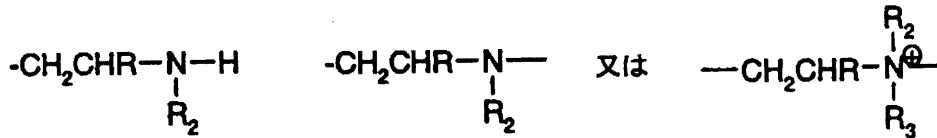


の親水性置換の、アミノ又はアミド基であり、そして

A - 4 が、下記式：

10

【化3】



の置換アミノ又はアミド基である場合に、

(上記式中、

T は、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 又は直接結合であるが、ただし

20

T が $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ であるとき、 Q_F は、下記式 (Q_{F1}) 及び

(Q_{F2}) :

【化4】



の基であり、かつ Q_{F1} 5 ~ 50 モル% 及び Q_{F2} 50 ~ 95 モル% となり、そして

T が直接結合であるとき、 Q_F は、下記式 (Q_{F3}) :

【化5】

30



の基であり、

R は、水素又はメチルであり、

R_F は、独立して、4 ~ 20 個の完全フルオロ化炭素原子を有する、直鎖若しくは分岐の、1 価のペルフルオロ化アルキル若しくはアルケニル有機基であり、

R_F' は、独立して、3 ~ 19 個の完全フルオロ化炭素原子を有する、直鎖若しくは分岐の、1 価のペルフルオロ化アルキル若しくはアルケニル有機基であり、それぞれの R_F 及び R_F' は、同一又は他の R_F 及び R_F' とは異なり、

40

X は、水素、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2-$ 又は $-\text{G}-\text{Y}$ であり、

G は、直接結合又は式 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHR}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(\text{---COOH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{COR}_1-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHRCONHC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)-$ (ここで、R は、上記と同義である) 若しくはそれらの混合物の結合基であり、

R_1 は、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_4-$ であり、

Y は、式 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、若しくは $-(\text{PO}_3\text{H})_3\text{H}$ の酸基又はそれらの塩であるか、あるいは $-\text{CONH}_2$ 若しくは $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、又はそれら

50

の基の混合物であり、

R_2 は、1～20個の炭素原子を有するアルキル基、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}_4)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CR}_1-\text{COOR}_4$ 若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、(ここで、 R_4 は、炭素原子1～18個を有するアルキル基であるか、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ である)であり、

R_3 は、 R_2 と同義であるか、又は水素であり、そして R_1 は、上記と同義である)

A-1のq単位、A-2のr単位、A-3のs単位及びA-4のt単位(ここで、q、r、s及びtは、ゼロ～100の整数であり、かつ $q+r+s+t$ の合計は5～200であり、 $q+r$ の合計は、2に等しいか、又は2より大きく、そして $q+r/s$ の比は、0.1～2である)を、ランダム分布で含むことを特徴とする泡安定剤。

10

【請求項2】

Q_F が、 Q_{F1} 10～40%及び Q_{F2} 60～90%からなるか、又は Q_{F3} であり、

R_F が、飽和であり、かつ6～12個の炭素原子を含み、完全にフルオロ化され、かつ少なくとも1個の末端ペルフルオロメチル基を含み、

$R_{F'}$ が、飽和であり、かつ5～11個の炭素原子を含み、完全にフルオロ化され、かつ少なくとも1個の末端ペルフルオロメチル基を含み、

$q+r$ が、2～20であり、sが、5～80であり、そして $q+r/s$ の比が、0.05～0.5であり、tが0～5であり、

Rが、水素であり、

20

R_2 が、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、

R_3 が、水素又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、

Yが、請求項1と同義であり、そして

Gが、直接結合又は式 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(-\text{COOH})\text{CH}_2-$ 又は $-\text{COR}_1-$ (ここで、 R_1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である)である、

請求項1記載の泡安定剤。

【請求項3】

Q_F 、T、 R_F 、 $R_{F'}$ 、q、r、s、t、R、 R_1 、 R_2 及びGが、請求項2と同義であり、そして

30

Yが、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{CONH}_2$ である、

請求項2記載の泡安定剤。

【請求項4】

Q_F が、 Q_{F1} 及び Q_{F2} であり、かつ Q_{F1} 10～40%及び Q_{F2} 60～90%からなり、

Tが、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ であり、

Gが、 $-\text{CH}_2-$ であり、そして

Yが、 $-\text{COOH}$ である、

請求項2記載の泡安定剤。

【請求項5】

Q_F が、 Q_{F3} であり、

40

Tが直接結合であり、

Gが、 $-\text{CH}_2-$ であり、そして

Yが、 $-\text{COOH}$ である、

請求項2記載の泡安定剤。

【請求項6】

Q_F 、T、 R_F 、 $R_{F'}$ 、q、r、s、t、R、 R_1 及び R_2 が、請求項2と同義であり、

Gが、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ であり、そして

Yが、 $-\text{SO}_3\text{H}$ である、

請求項2記載の泡安定剤。

【請求項7】

50

Q_F 、 T 、 R_F 、 $R_{F'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 及び R_2 が、請求項2と同義であり、
 G が、 $-CH_2CH_2-$ であり、そして
 Y が、 $-PO_3H_2$ である、

請求項2記載の泡安定剤。

【請求項8】

Q_F 、 T 、 R_F 、 $R_{F'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 及び R_2 が、請求項2と同義であり、
 G が、直接結合であり、そして
 Y が、 $-(PO_3H)_3H$ 、 $-COOH$ 又は $-CH(OH)CH_2OH$ である、

請求項2記載の泡安定剤。

【請求項9】

請求項1記載の泡安定剤を製造するための方法であって、
 アリルグリシジルエーテルを、200～10,000の範囲の数平均分子量を有するポリアミンの第1級又は第2級アミノ基と反応させ、次いで
 得られたポリアリルオキシ-置換ポリアミンを、アミノ-反応性の有機若しくは無機酸性化合物、又は他の親水性化合物と反応させ、次いで
 この反応の生成物を、遊離基開始剤の存在下に、ペルフルオロアルキルヨージドと反応させることを特徴とする方法。

【請求項10】

ポリアミンが、1:1:0～1:2:1の範囲の比で、4～300の第1級、第2級及び第3級アミノ基を含む、請求項9記載の方法。

【請求項11】

請求項1記載の泡安定剤を製造するための方法であって、
 式 $CF_3(CF_2)_h-I$ （ここで、 h は、4～18の整数である）のペルフルオロアルキルヨージドと、末端オレフィン性基を有する化合物とを、水溶性溶媒5～40%を含む水性媒体中、かつペルフルオロアルキルヨージド1当量に基づいてジチオナイト0.02～0.5当量の存在下に、0～40の温度、7.0を超えるpHで、反応させる工程を含む方法。

【請求項12】

水性消火泡沫剤の泡安定性及び耐アルコール性を改善するための方法であって、
 請求項1記載の泡安定剤の有効量を、該泡沫剤に添加することを特徴とする方法。

【請求項13】

水性消火泡沫剤の泡安定性及び耐アルコール性を改善するための方法であって、
 請求項2記載の泡安定剤の有効量を、該泡沫剤に添加することを特徴とする方法。

【請求項14】

水性消火泡沫剤の泡安定性及び耐アルコール性を改善するための方法であって、
 請求項4記載の泡安定剤の有効量を、該泡沫剤に添加することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維及び紙のような基質の撥油剤及び耐アルコール-水性消火泡(Alcohol Resistant-Aqueous Fire-Fighting Foam(AR-AFFF))配合物に有用な、ペルフルオロアルキル-改質ポリエチレンイミン、より詳細には水溶性ポリ-ペルフルオロアルキル-(アリルオキシ/ヨードプロピルオキシ)-又はポリ-ペルフルオロアルキル-フルオロアリル置換ポリエチレンイミンに関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】

水性消火泡(AR-AFFF)配合物は、炭化水素界面活性剤と一緒に水溶性フルオロ界面活性剤を含む。それらは、非-極性溶媒の火災を消火するのに効果的である。AFFF配合物が、燃焼している炭化水素燃料に接触するとき、水(それはフルオロ-及び炭化水素界面活性剤の両方を含む)が、流れ出し、燃えている燃料の表面に薄膜を形成する。このフィ

10

20

30

40

50

ルムは沈まず、その低い表面エネルギー（ $< 18 \text{ dynes/cm}$ 、これはヘプタンのそれより低い）のために、燃えている燃料の表面を越えて広がる。そこで、それは蒸発抑制剤として働き、水性の泡と一緒にあって、火災を消し、燃料の再点火を阻止する。この適用において、泡が、熱い燃料の上で長い泡寿命を有することが重要であり：さもないと燃料が再点火し、この出来事を火の戻りという。火の戻り耐性を提供する長い泡寿命は、「湿潤」、すなわち水和されている泡、及び水が表面へ流れだし、再封鎖することができる泡を持つことにより達成される。ガソリンのような非-極性燃料上では、水及び水溶性界面活性剤は燃料に溶解しないので、この仕事は簡単である。

【0003】

イソプロプロパノール及びアセトンのような極性燃料での、この仕事は比較的困難である。通常のアFFF配合物に見られるフルオロ-及び炭化水素界面活性剤に加えて、耐アルコール(=AR)AFFF配合物は、キサンタンガムのような多糖類と一緒に、フルオロ化学の水溶性であるが、極性溶媒不溶性-疎アルコール性と云う-の泡安定剤(本発明で記載される)を含む。これらの添加剤が燃えている極性燃料に接触するとき、それらは沈殿し、極性溶媒中に溶解することからその泡を保護する膜をもたらす。この膜は、火を消す蒸気障壁を形成し、泡を水和状態に保持し、燃料の再点火を阻止する。多糖類及び/又は高分子量合成ポリマーは、フルオロ化学の泡安定剤なしにAR-AFFF配合物で用いることができ、同じ効果を提供する。多糖類及び/又は高分子量合成ポリマーのみを含む泡濃縮物の問題は、その粘度が高く、濃縮物がチキソトロピーの方法で挙動することである。消火ノズルを通してポンプでくみ上げることは、不可能でないかも知れないが難しいので、高粘度の泡を用いることは難しい。フルオロ化学泡安定剤を含むAR-AFFF配合物は、多くの多糖類及び/又は高分子量合成ポリマーの少量を必要とし、したがって泡濃縮物の粘度を低める必要がある。更に、AR-AFFF中にフルオロ化学泡を含む泡濃縮物は、ニュートン方式で振舞う傾向がある。

【0004】

少なくとも1個のペルフルオロアルキル基及びカルボキシ及びアミド基のような水可溶性官能基を含む消火泡安定剤は、米国特許4,460,480及び5,218,021に記載されている。フランス国特許出願2637506-Aは、濃縮された混合物中に、フルオロ界面活性剤及び多糖類を別々にか、又は他の疎アルコール性剤を含む代わりに、少なくとも1個の4級N原子を含むポリヒドロキシ-ポリアミン及び/又は高度にフルオロ化された $C_4 - C_{20}$ アルキル基に化学的に結合している多糖類を含む疎アルコール性及び疎油性消火泡濃縮物を記載している。

【0005】

少なくとも1個のペルフルオロアルキル基をポリ-4級アミノ及びカルボキシ官能基と一緒に含む疎アルコール性消火泡は、WO9002110A1及びWO9003966A1に、S.Szoenyi in Fire Safety Journal, 16, pp.353-366(1990) and Progress in Colloid & Polymer Science, 81, 136-139(1990)による刊行物と一緒に記載されている。

【0006】

4級アミノ基は、消火配合物中に用いられたアニオン性界面活性剤との不適合をもたらすので、更なる改善が、WO94/18245に記載されている。この参照物は、少なくとも2個のペルフルオロアルキル基、4級アミノ基以外のアミノ基、カルボキシル基及びアミノ基に結合する他の水可溶性基の組み合わせを含む化合物を教示している。例えば、米国特許4,606,073は、アミノ基がペルフルオロアルキルカルボン酸と反応しているアミノエチルメタクリレート-アクリル酸コポリマーを記載している。

【0007】

S.Szoenyi, Com.Journ.Com.Esp.Deterg., 22, pp297-304(1991)は、ペルフルオロアルキル化ポリアミノ酸として、市販技術の疎アルコール性泡安定剤を記載している。

【0008】

泡安定化に必須であるアミノ基をペルフルオロアルキル-置換化合物と組み合わせる特に実地的な方法は、容易に入手し得るポリエチレンイミンを用いることである。極性溶媒の

10

20

30

40

50

火災のための泡安定剤組成物中のポリオエチレンイミンの有用性は、いくつかの場合に知られている。例えば、日本特許出願昭59-230566は、アニオン性又は両性フルオロ界面活性剤、MW4,000~100,000のポリオエチレンイミン、及び多塩基酸化合物を含む、極性溶媒のための有用な泡安定剤を記載している。

【0009】

米国特許3,769,307は、ペルフルオロアルキル置換のポリオエチレンイミン及びそれらの製造方法を請求している。この特許は、更に、撥油性を与える新規な繊維仕上げ剤としてのそのような化合物の用途も請求している。ドイツ特許出願2018461は、ポリフルオロアルキル基の1個以上で置換されているポリオエチレンイミン、並びに16個までのカルボキシ又はスルホン酸基及び/又は親水性アミド基を含むペルフルオロアルキル-置換ポリアミンである、ポリウレタンの界面活性剤及び泡安定剤を記載している。極性溶媒の消火泡のための泡安定剤化合物に向けられてはいないが、この特許の組成物は、アルコール/水混合物に非常によく溶解するが、アルコールにはほとんど溶解せず(疎アルコール性)、水それ自身にも溶解せず、そのような泡安定剤のための候補である。実際、上記に引用したWO94/18245の参照は、テトラエチレンペンタミン、ペルフルオロアルキルアシルクロリド及びクロロ酢酸からのペルフルオロアルキル-及びカルボキシ-置換ポリオエチレンイミンの合成を記載している。

【0010】

日本公開特許公報59-164073は、極性溶媒上での効果的な泡安定剤のための、酸性及びフルオロ化成分を提供する、ポリオエチレンイミンとアニオン性のフルオロ化界面活性剤の反応生成物を記載している。

【0011】

WO96/05889A1は、エステル結合を介してポリアミドに結合するペルフルオロアルキル基及び更なる親水性基を有するポリアミド、並びに場合により非-ペルフルオロアルキル疎水性基からなる泡安定剤を記載している。

【0012】

極性溶媒上での効果的な泡安定剤は、それらの溶媒に実質的に不溶性である。それらは、最も一般的には、上記したそれらのようなポリ-ペルフルオロアルキル-置換ポリアミノ酸化合物である。本発明は、アニオン性及びノニオン性水-可溶化基を含み、かつペルフルオロアルキル-アリルオキシ及びペルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ基の混合物又はポリフルオロアルキル-フルオロアリル基で更に置換されているポリオエチレンイミン誘導体である、極性溶媒の火災に用いられる消火泡の安定剤として有用な化合物を開示している。

【0013】

モノ-ペルフルオロアルキル(=R_F)置換アミノ酸は、水の表面張力を16 dynes/cmにまでも減少させる優れた両性界面活性剤であると昔から知られている。R_Fエチルチオール、マレイン酸無水物及びジ-、トリ-又はテトラアミンとの反応により得られ、かつ2個までのR_F-、カルボキシ-及びアミノ基を含むそのような化合物は、例えば米国特許4,069,244及び4,161,602に記載されている。ジ-R_F-ジオールとジ無水物及びジアミンとの反応から得られ、かつ2~6-R_F-基、4~10カルボキシ及び2個の3級アミノ基を含む、ジ-及びポリ-R_F-ポリアミノ酸は、米国特許4,153,590に記載されている。これらの両性化合物は、水性及び樹脂配合物での界面活性剤及び膜形成剤として有用であることが見出されている。

【0014】

同様の特性を有し、R_F-、酸及びアミノ基を含み、かつ紙製品に撥油性を与える両性の化合物の別のクラスは、米国特許5,491,261に記載されているようにアミノ酸、アリルグリシジルエーテル及びR_F-ヨージドの反応により得られるジ-R_F-アミノ酸である。出発物質として、R_F-チオールよりむしろR_F-ヨージドを用いるこの合成ルートは、高収率で実施でき、廃棄物が少ないので、コスト効果がより高い。

【0015】

10

20

30

40

50

極性溶媒の消火泡の泡安定剤として有用であり、複数の R_F 基並びにアミノ、カルボキシ又は他の親水性基を含むタイプのポリマー性 R_F -アミノ酸を含むポリマー性 R_F -アミンは、同様なルートにより、複数の第一級及び/又は第二級アミノ基、並びに複数の酸基を含むポリマーから、好都合にグリシジルエーテル(=AGE)との反応、続いて R_F -ヨージドの付加及び部分脱ハロゲン化水素により、同様の高収率かつ実質的に廃棄物なしに製造することができることを見出されている。得られた、ポリ-ペルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びポリ-ペルフルオロアルキル-ヨードプロピル-置換ポリアミノ酸の混合物は、紙の耐油脂剤として有用であるが、更に重要なことは、それらが極性溶媒の火災で用いられる水性消火泡(AFFF)配合物の優れた泡安定剤として働くことを見出したことである。

10

【0016】

ポリ-ペルフルオロアルキル-フルオロアリル-置換ポリアミノ酸であり、AR-AFFF剤の優れた泡安定剤である同様な化合物は、ポリエチレンイミンとペルフルオロアルキルエチルヨージドとの反応、続いてアミノ-反応性酸化合物、例えばクロロ酢酸又は無水コハク酸との反応により製造することができる。この反応は、ペルフルオロアルキルエチレン中間体を經由し、続いてHFの脱離により進行し、3-ペルフルオロアルキル-2-フルオロ-アリルアミン構造が得られると考えられている。ペルフルオロアルキルエチレンの第一級及び第二級アミンへの付加反応は、米国特許3,535,381及び4,853,141に記載されている。

【0017】

酸官能基は、この化合物の働きに必須ではなく、他の親水性基、例えばアミド及び/又はヒドロキシ基により置きかえることができる。非イオン性-置換のポリ- R_F -ポリエチレンイミンは、更にまた、塩水で優れた働きをすることが見出されており；同様に、リン酸-置換ポリ- R_F -ポリエチレンイミンは、塩水で優れた働きをすることが見出されている。塩水と混合されたときの働きは、船内及び港での消火に主として関連している。

20

【0018】

塩水消火泡配合物中での泡安定剤としての非イオン性-置換及びリン酸置換ポリ- R_F -ポリエチレンイミンの用途は、したがって、本発明の別の目的である。

【0019】

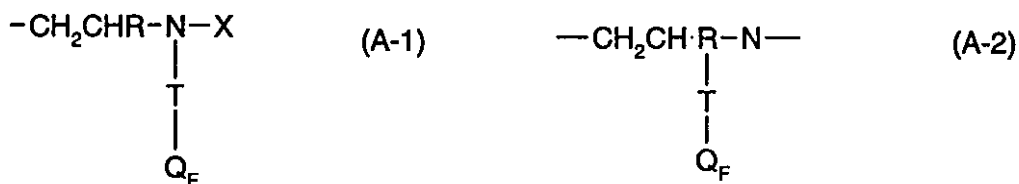
【課題を解決するための手段】

本発明の紙のサイジング化学品及び泡安定剤は、ペルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びペルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸又はポリ- R_F -フルオロアリル-置換ポリアミノ酸であり、A-1及びA-2が、式(A-1)及び(A-2)：

30

【0020】

【化6】



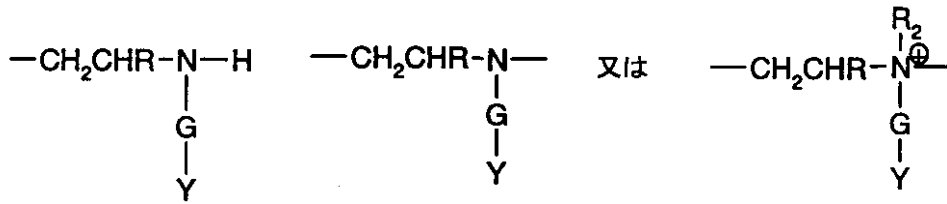
40

【0021】

のペルフルオロアルキル-置換アミノ基であり、A-3が、下記式：

【0022】

【化7】



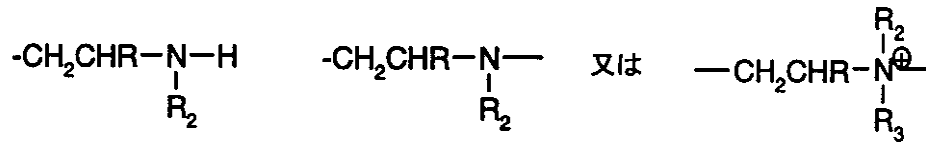
【0023】

の親水性置換の、アミノ又はアミド基であり、そして

A - 4 が、下記式：

【0024】

【化8】



【0025】

の置換アミノ又はアミド基である場合に、

(上記式中、

T は、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 又は直接結合であるが、ただし

T が $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ であるとき、

Q_F は、下記式 (Q_{F1}) 及び (Q_{F2}) :

【0026】

【化9】



【0027】

の基であり、かつ Q_{F1} 5 ~ 50 モル% 及び Q_{F2} 50 ~ 95 モル% となり、そして

T が直接結合であるとき、

Q_F は、下記式 (Q_{F3}) :

【0028】

【化10】



【0029】

の基であり、

R は、水素又はメチルであり、

R_F は、独立して、4 ~ 20 個の完全フルオロ化炭素原子を有する、直鎖若しくは分岐の、1 価のペルフルオロ化アルキル若しくはアルケニル有機基であり、

R_F は、独立して、3 ~ 19 個の完全フルオロ化炭素原子を有する、直鎖若しくは分岐の、1 価のペルフルオロ化アルキル若しくはアルケニル有機基であり、それぞれの R_F

及び R_F は、同一又は他の R_F 及び R_F とは異なり、

X は、水素、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2-$ 又は $-\text{G}-\text{Y}$ であり、

G は、直接結合又は式 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHR}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2$

10

20

30

40

50

CH_2CH_2- 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(-\text{COOH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{COR}_1-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHRCONHC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)-$ (ここで、Rは、上記と同義である) 若しくはそれらの混合物の結合基であり、

R_1 は、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_4-$ であり、

Yは、式 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、若しくは $-(\text{PO}_3\text{H})_3\text{H}$ の酸基、又はそれらの塩であるか、あるいは

$-\text{CONH}_2$ 若しくは $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、又はそれらの基の混合物であり、

R_2 は、1 ~ 20個の炭素原子を有するアルキル基、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}_4)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CR}_1-\text{COOR}_4$ 若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、(ここで、 R_4 は、炭素原子1 ~ 18個を有するアルキル基であるか、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ である) であり、

R_3 は、 R_2 と同義であるか、又は水素であり、そして R_1 は、上記と同義である)

A - 1のq単位、A - 2のr単位、A - 3のs単位及びA - 4のt単位(ここで、q、r、s及びtは、ゼロ ~ 100の整数であり、かつ $q + r + s + t$ の合計は、5 ~ 200であり、 $q + r$ の合計は、2に等しいか、又は2より大きく、そして $q + r / s$ の比は、0.1 ~ 2である)を、ランダム分布で含む。

【0030】

好適なものは、 Q_F が、 Q_{F1} 10 ~ 40% 及び Q_{F2} 60 ~ 90% からなるか、又は Q_{F3} であり、 R_F が、飽和であり、かつ6 ~ 12個の炭素原子を含み、完全にフルオロ化され、かつ少なくとも1個の末端ペルフルオロメチル基を含み、 R_F が、飽和であり、かつ5 ~ 11個の炭素原子を含み、完全にフルオロ化され、かつ少なくとも1個の末端ペルフルオロメチル基を含み、 $q + r$ が、2 ~ 20であり、sが、5 ~ 80であり、そして $q + r / s$ の比が、0.05 ~ 0.5であり、tが0 ~ 5であり、Rが、水素であり、 R_2 が、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、 R_3 が、水素又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、Yが、上記と同義であり、そしてGが、直接結合又は式 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(-\text{COOH})\text{CH}_2-$ 又は $-\text{COR}_1-$ (ここで、 R_1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である) である上記の化合物である。

【0031】

特に好適なものは、 Q_F 、T、 R_F 、 R_F 、q、r、s、t、R、 R_1 、 R_2 及びGが、上記と同義であり、そしてYが、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{CONH}_2$ である化合物であり、 Q_F が、 Q_{F1} 及び Q_{F2} であり、 Q_{F1} 10 ~ 40% 及び Q_{F2} 60 ~ 90% からなり、Tが、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ であり、Gが、 $-\text{CH}_2-$ であり、そしてYが、 $-\text{COOH}$ である化合物は特に好適である。

【0032】

また、特に好適なものは、 Q_F が、 Q_{F3} であり、Tが直接結合であり、Gが、 $-\text{CH}_2-$ であり、そしてYが、 $-\text{COOH}$ である化合物である。

【0033】

また、特別に好適なものは、 Q_F 、T、 R_F 、 R_F 、q、r、s、t、R、 R_1 及び R_2 が、上記と同義であり、Gが、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ であり、そしてYが、 $-\text{SO}_3\text{H}$ である、上記の化合物である。

【0034】

また、特に好適なものは、 Q_F 、T、 R_F 、 R_F 、q、r、s、t、R、 R_1 及び R_2 が、上記と同義であり、Gが、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、そしてYが、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ である、上記の化合物である。

【0035】

また、特別に好適なものは、 Q_F 、T、 R_F 、 R_F 、q、r、s、t、R、 R_1 及び R_2 が、上記と同義であり、Gが、直接結合であり、そしてYが、 $-(\text{PO}_3\text{H})_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ である、上記の化合物である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

本発明の新規なポリ - R_F - (アリルオキシノヨードプロポキシ) ポリアミンは、まずアリルグリシジルエーテルを前駆体のポリアミンポリマーの第一級又は第二級アミノ基の部分と反応させ、次いでこのポリアリルオキシ - 置換ポリアミノプレポリマーをアミノ - 反応性有機若しくは無機酸性化合物又は他の親水性化合物と反応させ、次いでこの反応の生成物をペルフルオロアルキルヨージドと反応させることにより得られる。

【 0 0 3 7 】

新規なポリ - R_F - フルオロアリル - 置換ポリアミノ酸は、アミノ反応性酸又は他の親水性化合物との反応の前か後のいずれかに、ポリアミンとペルフルオロアルキルエチルヨージドとの反応により得られる。反応媒体の塩基性のために、H I は脱離され、ペルフルオロアルキルエチレンが、中間体として形成され、それがアミノ基へ付加する。この反応の間、H F の 1 当量が、脱離し、したがって、得られたペルフルオロアルキル基 (= Q_{F3}) は、相当する Q_{F1} 及び Q_{F2} 基を含むよりもわずかな - C F₂ - 単位を含む。

10

【 0 0 3 8 】

反応は、高沸点極性溶媒中、好適にはエチレン - 、プロピレン - 又はヘキシレン - グリコールのようなグリコール中、90 ~ 120 の温度で 3 ~ 20 時間の間にわたり実施される。

【 0 0 3 9 】

有用なアミノ反応性 - 酸性化合物は、式 X - G - Y のハロゲン化されたカルボン酸若しくはスルホン酸又はそれらの塩(ここで、X は、クロロ又はブromoであり、G 及び Y は、上記と同義である)である。好適な化合物は、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸及びクロロスルホン酸及びそれらの塩である。また、マイケル付加を介して反応するビニル不飽和酸、例えばアクリル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸及びビニルリン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸及びアクリルアミドグリコール酸も適切である。アミド形成により反応する無水物、例えばマレイン - 、コハク - 又はフタル酸無水物及びナトリウムメタトリホスファートもまた、有用である。

20

【 0 0 4 0 】

有用なアミノ - 反応性、非イオン性、親水性化合物は、オキシラン及びクロロアシルアミド、例えばグリシドール及びクロロアセトアミドである。

【 0 0 4 1 】

ポリアリルオキシポリアミノプレポリマーとアミノ反応性 - 有機若しくは無機酸性化合物又は他の親水性化合物との反応は、40 ~ 75 の温度で容易に進行する。酸又は酸塩は、溶媒中、又は好適には溶媒なしで加えることができる。有用な溶媒は、水及びアルコール、例えば n - プロパノール、2 - プロパノール及びヘキシレングリコールである。

30

【 0 0 4 2 】

好適な反応体は、 - ハロ酸及びそれらの塩であり、クロロ酢酸ナトリウムは、最も好適である。 - 不飽和酸も好適であり、アクリル酸は最も好適である。マレイン酸無水物及びコハク酸無水物、及び環式ナトリウムメタトリリン酸塩、並びにグリシドール及びクロロアセトアミドの混合物も好適である。

【 0 0 4 3 】

この反応は、水性又は無水状態のいずれかで実施され、触媒の添加は必要ない。

40

【 0 0 4 4 】

これらのアミノ反応性 - 化合物は、単独で又は互いに組み合わせて用いることができる。別の方法として、アミノ反応性 - 親水性化合物は、アリルグリシジルエーテルの添加の前にポリアミンへ加えることができる。この場合、好都合には、溶媒が用いられる。水が好適な溶媒である。アリルグリシジルエーテルが、次いで、好適にはニート又はプロパノールのような溶媒を用いて溶液中で加えられる。

【 0 0 4 5 】

目的生成物は、アゾ化合物又はペルオキシドのような遊離基開始剤の存在下に、適切な開始温度、好適には 50 ~ 80 の温度で、ペルフルオロアルキルヨージドとプレポリマー

50

の反応により得られる。ナトリウムメタビスルファイトは、好適にはヨウ素のヨウ化物への還元のために存在する。

【0046】

溶媒が存在することができる；例えばアセトン、メチルエチルケトン若しくはメチルプロピルケトンのようなケトン類、又はエタノール、プロパノール若しくはブタノールのようなアルコールである。溶媒が用いられる場合、反応混合物の水での希釈の前に、それは留去することができる。この反応は、典型的には良好に攪拌しながら50～80℃で4～10時間にわたり実施される。得られた生成物混合物は、脱イオンされた水で十分に希釈し、固型分含量を15～40重量%及びフッ素含量を4～10%に調節する。

【0047】

反応媒体の塩基性特性のために、有機ヨウ化物の多くは、反応の間に脱離される。プレポリマーは、したがって、ヨードプロポキシ及びペルフルオロアルキル部分へのアリルオキシ結合基を有する混合物として得られる。有機ヨウ化物の完全な脱離が所望ならば、水酸化ナトリウム若しくはカリウムのような強無機塩基又は1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンのような強有機塩基の添加が必要である。

【0048】

アリルオキシ基への R_F-I の付加は、ナトリウムジチオナイトを用いて、0～200℃の温度で実施することができる。Haung (Chin.J.Chem. 4, 350 and 358, (1990); Macromol Symp.82, 67, 1994) は、 R_F-I に基づくジチオナイトの1当量の使用が、 R_F-I の末端不飽和化合物への付加のために必要であることを教示している。意外にも、単に0.02～0.5当量、好適には0.05～0.2当量が、アリルオキシ-置換ポリアミドへの実質的に完全な付加を達成するに十分であることが見出された。この方法の利点は、着色が少なく、有機化学的に結合したヨウ素が多く保持されることである。更に、この方法は、より高い水性希釈で実施することができる。 C_1-C_4 アルコール、ジメチルホルムアミドのようなアミド又はケトンのような水溶性溶媒4～10重量%を含む水性溶液中、0～40℃で、 R_F-I に基づいて、ジチオナイト0.02～0.5当量、好適には0.05～0.2当量の存在下に、末端二重結合への R_F-I の付加を実施することは、したがって、本発明の別の目的である。

【0049】

有用なポリアミン出発材料は、約200～10,000の範囲の数平均分子量を有する。それらは、典型的には、1:1:0～1:2:1の範囲の比での4～300の第一級、第二級及び第三級アミノ基を含むポリアルキレンイミンである。好適なものは、1,000～5,000の分子量を有するポリエチレンイミンである。これらのポリアミン出発材料は、商業的に入手し得る。

【0050】

以下の実施例は、本発明の種々の実施態様を説明し、請求の範囲を制限していると解釈されるべきでない。実施例において、すべての部は、特に断らない限り、重量である。ペルフルオロアルキルヨージド C_nF_{2n+1} ($n=4\sim14$) は、商品名ZONYL (商標) TELA-L及びZONYL (商標) TELA-Nの下にDuPontから得られる。

【0051】

それらは、以下の平均テロマー分布を有している。

ZONYL (商標) TELA-L: $C_4=4\%$ 最大、 $C_6=50\pm3\%$ 、 $C_8=29\pm2\%$ 、 $C_{10}=11\pm2\%$ 、 $C_{12}=4\pm1\%$ 、 C_{14} 及びより高級=2%最大。

ZONYL (商標) TELA-N: $C_6=6\%$ 、 $C_8=50\pm3\%$ 、 $C_{12}=11\pm2\%$ 、 C_{14} 及びより高級=4%最大、それぞれ。

【0052】

相当するペルフルオロアルキルエチルヨージド、 $C_nF_{2n+1}-CH_2CH_2I$ は、商品名ZONYL (商標) TELB-L及びZONYL (商標) TELB-Nの下にDuPontから得られ、実質的にTELA-L及び-Nと同様なテロマー鎖長の分布を有する。

【0053】

10

20

30

40

50

本発明の化合物が紙の撥油剤として用いられるとき、それらは、紙又は紙板に、慣用の方法、例えばパチング、噴霧又はサイズ加圧により紙上に0.02~0.5重量%の堆積量で、外部被覆として塗布される。フルオロ化学品に加えて、紙工業に用いられるいかなる慣用の結合剤 - 例えばポリマー性ラテックス結合剤、カルボキシメチルセルロース及びポリビニルアルコール - 及びサイジング剤、例えばエトキシ化及び酸化スターチのような、イオン性及びノニオン性スターチ、並びにアルキル - ケテン - ダイマー (AKD) 又はアルキル - コハク酸無水物 (ASA) のような水性のサイジング剤が、存在することができる。

【0054】

以下の実施例において、外部サイジング塗布は、以下の方法により実施することができる
10
: 製造物を、Werner Mathis laboratory padderを水平モードで用いて34 #water leaf紙に塗布した。試料を、サイジング剤として2% Penford 280スターチ、キレート化剤としてChel (商標) DPTA 41 (Ciba Specialty Corpから) を標準方法で、共塗布した。紙のそれぞれの側を写真用乾燥機を用いて100 で30秒乾燥した。

【0055】

表面の撥油性は、TAPPIUM 557 OIL KIT TESTを用いて測定した。この試験方法は、表面張力34.5~22.0 dynes/cmを有するヒマシ油/ヘプタン/トルエンの12の異なる混合物を塗布することからなる。評価は、塗布後15秒以内に起こる透入に基づき; 評価は1 (最低) ~ 12で行った。

【0056】

参照として組み込まれている米国特許5,496,475の2欄に記載されているように、AFFF及びAR-AFFF剤は、液体濃縮物の形態で一般に販売されている。それらの濃縮物(それは、むしろ複雑な混合物(7欄、9~36行参照)である)は、分配器中で真水又は塩水で希釈され、泡として燃焼している液の上に噴霧される。

【0057】

この薬剤、通常、いわゆる「3X6」及び「3X3」AR-AFFF濃縮物として販売され、工業的傾向は、後者に向かっているが、ここで数字は、それぞれガソリンのような非極性燃料又は極性燃料を含む火災を消化するために希釈された配合物で得られる濃度の重量%を示している。

【0058】

AR-AFFF剤中の泡安定剤として、発明の化合物が用いられるとき、それらは慣用のAFFF及びAR-AFFF配合物に加えらる。泡安定剤の量は、典型的には3X3AR-AFFFで、活性物質の1~4重量%の範囲で用いられる。したがって、最終配合物のフロオロの10~約40%が、泡安定剤から誘導される。

【0059】

新規な泡安定剤の効果を試験するために、いかなる泡安定剤も含まない以下の基本AR-AFFFが、用いられる:

Lodyne (商標) F-102R, Ciba Specialty Chemicalsから	5.6%	
Lodyne (商標) F-204R, Ciba Specialty Chemicalsから	2.4%	
Miratain (商標) -H2C-HA, Rhone-Poulencから	1.6%	40
Sipex (商標) OLS, Alcolacから	1.8%	
Triton (商標) X-102, Rohm & Haas Comp. から	0.8%	
ブチルカルビトール	1.0%	
Keltrol (商標) BT, Kelco Comp. から	1.5%	

この混合物は、AR-AFFF基本として実施例で参照される。

【0060】

泡拡大割合 (Foam Expansion Ratio (FXR)) 及び4分の1流れ時間 (Quarter Drain Time (QDT)) の測定は、以下の方法を用いて実施された。AR-AFFFの3%溶液を、海水又は水道水で調製した。試験溶液を、計量された液体容器へ真空下に流し込んだ; 下記図1参照。試験溶液の容量を100mlに調整した。試験溶液を、圧縮窒素を用いて、40psi
50

に加圧した。圧縮空気を開き 33 psi に調整した。試験溶液を、ノズルでの泡形成の前に混合口で空気と混合した。泡の容量を 1,000 ml 傾斜シリンダーで測定した。泡の泡拡大割合を、初めの試験溶液の容量に対する全泡容量の比として測定した。4分の1流れ時間は、泡から流れ出た水 25 ml を集めるに要する時間として測定した。それぞれの試験測定は 2 回行い平均して記載した。

【0061】

熱 2 - プロパノール上の泡寿命は、以下の方法を用いて測定した。AR - AFFF の 3% 溶液を、海水又は水道水で調製した。試験溶液を、計量された液体容器へ真空下に流し込んだ；下記図 1 参照。試験溶液の容量を 75 ml に調整した。試験溶液を、圧縮窒素を用いて、40 psi に加圧した。圧縮空気を開き 33 psi に調整した。試験溶液を、ノズルでの泡形成の前に混合口で空気と混合した。6.5 インチ x 1.0 インチのパイレックスガラス鍋へ 2 - プロパノール 250 ml を 70 で加えた。試験溶液を、熱 2 - プロパノール上に泡として排出し、その表面を完全に覆う覆いを形成させた。泡寿命は、泡領域の 50% が崩壊するに要する時間として測定した。それぞれの試験測定は 2 回行い平均比して記載した。

10

【0062】

測定方法

アリルグリシジルエーテルとポリエチレンアミンの反応の進行は、ガスクロマトグラフィより追跡した。反応は、アリルグリシジルエーテルをもはや検出できなくなるまで、継続した。

20

【0063】

ZONYL (商標) TELA-L の消費は、FID 検出器を有する HP5890GC 及び Supelco SPB-1、60 メッシュ / 0.5 mm、3.0 m カラムを用いるガスクロマトグラフィにより追跡した。

【0064】

クロロイオン及びヨードイオンの検出は、以下に記載の滴定により実施した：

装置：Brinkmann 自動滴定装置、モデル E 436；Fisher Ag/AgCl 参照電極；Fisher Silver Billet 指示電極；Aldrich 標準 AgCl。

方法：1) クロリド又はヨードの試料約 0.2 g を、200 ml ビーカー中へ秤量し、水 150 ml で希釈し、氷酢酸 1 ml を加えた。

2) 750 mV で 0.1023 M の $AgNO_3$ 、 R_2 の速度で滴定した。

30

計算：

転換% (Cl⁻に基づいて) =

$$(ml \times M \times (全 R \times n 質量) \times 100\%) / [(試料 g) (クロロ酢酸 mmol)]$$

転換% (I⁻に基づいて) =

$$(ml \times M \times (全 R \times n 質量) \times 100\%) / [(試料 g) (R_F I mmol)]$$

【0065】

【実施例】

1. 実施例 1

A：ポリ - (N - 2 - ヒドロキシ - 4 - オキサ - 6, 7 - エンヘブチル) ポリエチレンイミン (= ポリ - アリルオキシ - PEI) の製造

40

ポリエチレンイミン、Mn 1200 (Epomin (商標) SP - 012、日本触媒から) 100.0 g (83.3 mmol) 及び脱イオン水 25.0 g を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。混合物を攪拌しながら加熱した。温度が 65 に達したとき、アリルグリシジルエーテル 28.5 g (250 mmol) を 1 時間にわたり加えた。次いで、反応混合物を 65 で 2 時間攪拌した。アリルグリシジルエーテルの消費をガスクロマトグラフィにより追跡した。典型的には、この生成物は単離せずに次工程で直接使った。

【0066】

B：ポリ - (N - 2 - ヒドロキシ - 4 - オキサ - [6, 7 - エン及び 6 - ヨード -] - 7 - R_F - ヘブチル - N - カルボキシメチレンポリ (エチレンイミン) (= ポリ - R_F - PE

50

I - カルボン酸)の製造

実施例 1 A からプレポリマー 15.0 g (24.4 mmol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入し、加熱した。温度が 65 に達したとき、クロロ酢酸ナトリウム塩 18.0 g (154 mmol) 及び脱イオン水 5.0 g をフラスコへ加えた。40 から 100 への温度増加が観察された。温度上昇が落ち着いたとき、反応混合物を攪拌しながら 75 に 3 時間保持した。反応の完結は、硝酸銀によるクロリド滴定により決定した。次いで、温度を 80 に上昇させ、ペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-N) 12.78 g (22.0 mmol) 及びナトリウムメタビスルファイト 0.46 g (2.4 mmol) を 2, 2 - アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.19 g (1 mmol) と一緒に加えた。1 時間後、脱イオン水 3.5 g を加え、混合物の粘度を低下させた。80 で、攪拌を 5 時間続けた。5 時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分 28 重量% 及び F 5.0% に調節した。ガスクロマトグラフィで測定した R_F - ヨージドの転換は、95% であった。

【0067】

2. 実施例 2 ~ 3

実施例 1 の方法により、表 1 に示したクロロ酢酸ナトリウム及びペルフルオロアルキルヨージドの比で、生成物を製造した。

【0068】

3. 実施例 4

A : ポリ - アリルオキシ - PEI の製造

ポリエチレンイミン、Mn 1200 (Epomin (商標) SP - 012、Aceto Corporation から) 100.0 g (83.3 mmol) 及び脱イオン水 25.0 g を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物の温度は 65 に上昇し、アリルグリシジルエーテル 19.0 g (167 mmol) を 1 時間にわたり加えた。次いで、反応混合物を 65 で 2 時間攪拌した。この時間の後に、ガスクロマトグラフィにより追跡ではアリルグリシジルエーテルの転換は完了していた。典型的には、この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

【0069】

B : ポリ - R_F - PEI - カルボン酸の製造

実施例 4 A からプレポリマー 15.0 g (17.4 mmol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。この丸底フラスコに、クロロ酢酸ナトリウム塩 20.2 g (174 mmol) 及び脱イオン水 5.0 g を加えた。反応混合物を 75 に加熱し、3 時間攪拌した。3 時間後、ZONYL TELA-N の 9.09 g (15.6 mmol) を、ナトリウムメタビスルファイト 0.33 g (1.7 mmol) を 2, 2 - アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.13 g (0.69 mmol) と一緒に加えた。反応混合物を窒素下で 80 で 5 時間攪拌した。5 時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分 27 重量% 及び F 5.0% に調節した。ガスクロマトグラフィで測定した R_F - ヨージドの転換は、95% であった。

【0070】

実施例 5 及び 6

実施例 4 の方法により、表 1 に示したクロロ酢酸ナトリウム及びペルフルオロアルキルヨージドの比を用いて、生成物を製造した。

【0071】

実施例 7

A : ポリ - アリルオキシ - PEI の製造

ポリエチレンイミン、Mn 1200 (Epomin (商標) SP - 012、Aceto Corporation から) 100.0 g (83.3 mmol) 及び脱イオン水 20.0 g を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物の温度は 65 に達し、アリルグリシジルエーテル 9.51 g (83.3 mmol) を約 1 時間にわたり加えた。反応混合物を 65 で 2 時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、アリ

10

20

30

40

50

ルグリシジルエーテルの転換は完結した。この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

【0072】

B：ポリ-R_F-PEI-カルボン酸の製造

実施例5Aからプレポリマー15.0g(9.6mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。この丸底フラスコに、クロロ酢酸ナトリウム塩11.2g(96mmol)及び脱イオン水5.0gを加えた。反応混合物を75に加熱し、3時間攪拌した。この丸底フラスコに、ペルフルオロアルキルヨージド(ZONYL TELA-N)5.05g(8.68mmol)を、ナトリウムメタビスルファイト0.18g(0.9mmol)及び2,2-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.1g(0.53mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80で5時間攪拌した。5時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分34重量%及びF3.6%に調節した。ガスクロマトグラフィで測定したR_F-ヨージドの転換は、94%であった。

10

【0073】

実施例8

A：ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

ポリエチレンイミン、Mn2000(Aldrichから)の50重量%水性溶液20.0g(5mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。温度は65に上昇し、アリルグリシジルエーテル2.85g(25mmol)を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、アリルグリシジルエーテルの消費は完結した。この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

20

【0074】

B：ポリ-R_F-PEI-カルボン酸の製造

実施例8Aからプレポリマー13.4g(11.1mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。この丸底フラスコに、クロロ酢酸ナトリウム塩3.22g(27.6mmol)を加え、反応混合物を75に加熱し3時間攪拌した。次いで、ZONYL TELA-L5.1g(10mmol)を、ナトリウムメタビスルファイト0.21g(1.1mmol)及び2,2-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.09g(0.45mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80で5時間攪拌した。5時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分20重量%及びF4.2%に調節した。ガスクロマトグラフィで測定したR_F-ヨージドの転換は、96%であった。

30

【0075】

実施例9

実施例8の方法により、ZONYL TELA-Lに代えて、示されたR_F分布を有するZONYL TELA-Nを用いて、生成物を製造した。

【0076】

実施例10

A：ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

ポリエチレンイミン、Mn700(Aldrich Chemicalsから)の60.0g(85.7mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物の温度は65に上昇し、アリルグリシジルエーテル19.56g(171mmol)を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、アリルグリシジルエーテルの転換は完結した。この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

40

【0077】

B：ポリ-R_F-PEI-カルボン酸の製造

実施例10Aからプレポリマー30g(54.4mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。これに、クロロ酢酸ナトリウム塩25.3g(218mmol)及び脱イオン水9.5gを加えた。反応混合物を75に加熱し3時間攪拌した。次いで、ZONYL TELA-N7.7g(13mmol)を、ナトリウムメタビスルファイト0.

50

2.8 g (0.05 mmol) 及び 2,2 - アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.11 g (0.59 mmol) と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間攪拌した。5 時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分 2.4 重量% 及び F 5.1% に調節した。ガスクロマトグラフィで測定した R_F - ヨージドの転換は、95% であった。

【0078】

実施例 11

A: ポリ - (アリルオキシ - PEI) の製造

Epomin (商標) SP - 012 (ポリエチレンイミン、Mn 1200、Aceto Corporation から) 50.0 g (0.04166 mol) 及び脱イオン水 12.5 g を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。温度が 65 に上昇したとき、アリルグリシジルエーテル 23.77 g (0.2083 mol) を約 1 時間にわたり加えた。反応混合物を 65 で 2 時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結した。

10

【0079】

B: ポリ - R_F - PEI - カルボン酸の製造

実施例 11 A からの生成物 25.0 g (二重結合当量に基づいて 0.06036 mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩 28.7 g (0.2414 mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物を 75 に加熱し、3 時間攪拌した。この時間に、ZONYL TELA-N (DuPont から) 31.61 g (0.0543 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 1.15 g (6.034 mmol) 及び 2,2 - アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.46 g (0.241 mmol) と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。反応混合物を脱イオン水 100 g で希釈し、固型分 3.9 重量% 及び F 9.1% を得た。

20

【0080】

実施例 12

A: ポリ - アリルオキシ - PEI の製造

Lupasol (商標) G - 35 (ポリエチレンイミン、Mn 1800、BASF から) 100.0 g (0.025 mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。温度が 65 に上昇したとき、アリルグリシジルエーテル 14.3 g (0.125 mol) を約 1 時間にわたり加えた。反応混合物を 65 で 2 時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結した。

30

【0081】

B: ポリ - R_F - PEI - カルボン酸の製造

実施例 12 A からの生成物 41.6 g (0.037343 mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩 17.75 g (0.149 mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物を 75 に加熱し、3 時間攪拌した。この時間に、ZONYL TELA-N (DuPont から) 19.56 g (0.0336 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.71 g (3.73 mmol) 及び 2,2 - アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.229 g (1.49 mmol) と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間攪拌した。この時間に、反応は、ガスクロマトグラフィにより完結していた。反応混合物に脱イオン水 150 g を加え、固型分 2.6.7 重量% 及び F 5.1% を得た。

40

【0082】

実施例 13

A: ポリ - アリルオキシ - PEI の製造

Lupasol (商標) PR - 8515 (ポリエチレンイミン、Mn 1800、BASF から) 65.0 g (0.0361 mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。混合物を 65 に加熱し、アリルグリシジルエーテル 18.54 g (0.1625 mol) を約 1 時間にわたり加えた。反応混合物を 65 で 2 時間攪拌し、ガスクロマトグラフィ

50

フィにより追跡して、その時間の後、反応は完結していた。

【0083】

B：ポリ-R_F-PEI-カルボン酸の製造

実施例13Aからの生成物15.5g(0.02877mol)及びクロロ酢酸ナトリウム塩23.46g(0.2013mol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ZONYL TE LA-L(DuPontから)13.0g(0.02589mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.55g(2.88mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.22g(1.15mmol)及び1-プロパノール1.0gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。反応混合物に脱イオン水70gを加え、固型分28.6重量%及びF5.68%を得た。

10

【0084】

実施例14：C₆F₁₃-(アリルオキシノードプロピル)-置換ポリアミノ-ポリ酸の製造

A：ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

Lupasol(商標)G-20(ポリエチレンイミン、Mn1200、BASFから)100.0g(0.0833mol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。温度が65に上昇したとき、アリルグリシジルエーテル38.03g(0.333mol)を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結した。

20

【0085】

B：ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-ペルフルオロヘキシル-ヘプチル)-N-カルボキシメチルポリ-(エチレンイミン)の製造

実施例14Aからの生成物24.6g(0.0565mol)及びクロロ酢酸ナトリウム塩34.57g(0.2968mol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに脱イオン水12.0gと一緒に導入した。反応混合物を75に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロヘキシルヨード22.69g(0.051mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト1.07g(5.65mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.43g(2.26mmol)及び1-プロパノール2.0gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。反応混合物に脱イオン水65g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル5.0gを加え、固型分49.0重量%及びF7.5%を得た。

30

【0086】

実施例1~14の配合物を表1にまとめた。

【0087】

【表1】

表 1

実施例 番号	ポリアミン			反応体当量			生成物の 3°N / 2°N / RF / -COOH の比	結合 ヨード% (Q=Q1)	
	MW ¹	N eq. ²			AGE	R _F I			COOH
		1°	2°	3° ²					
1	1200	7	14	7	3	2.7	19	7 / 6 / 2.7 / 19	28
2	1200	7	14	7	3	2.7	10	7 / 15 / 2.7 / 10	57
3	1200	7	14	7	3	2.7	5	7 / 20 / 2.7 / 5	10
4	1200	7	14	7	2	1.8	20	7 / 6 / 1.8 / 20	100
5	1200	7	14	7	2	1.8	10	7 / 16 / 1.8 / 10	40
6	1200	7	14	7	2	1.8	5	7 / 21 / 1.8 / 5	17
7	1200	7	14	7	1	0.9	10	7 / 17 / 0.9 / 10	7
8	2000	12	23	11	5	4.5 ⁴	10	11 / 31 / 4.5 / 10	27
9	2000	12	23	11	5	4.5	10	11 / 31 / 4.5 / 10	81
10	700	4	8	4	2	1.8	8	4 / 6 / 1.8 / 8	49
11	1200	7	14	7	5	4.5	20	7 / 3 / 4.5 / 20	85
12	1800	11	20	11	5	4.5	20	11 / 17 / 4.5 / 20	26
13	1800	11	20	11	4.5	4.5 ⁴	32	11 / 6 / 4.5 / 32	76
14	1200	7	14	7	4	3.6 ⁵	32	7 / 3 / 3.6 / 21.0	85

10

20

【 0 0 8 8 】

- 1) : 数平均分子量
- 2) : 評価された第一、第二及び第三アミン
- 3) : 全評価残留アミン含量
- 4) : ZONYL TELA-L
- 5) : ペルフルオロヘキシルヨージド

30

【 0 0 8 9 】

実施例 1 5

海水での泡安定剤の効果 (配合物中 F 0 . 8 %)

泡安定剤としての化合物の効果を、前述の 0 . 6 % 水準の A R - A F F F 配合物と 0 . 2 % F 水準の実施例 1 ~ 1 4 の泡安定剤を配合することにより A R - A F F F 濃縮物を調製することにより測定した。泡拡大割合、4 分の 1 流れ時間及び熱 2 - プロパノール上での泡寿命を、海水中に 3 % 濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。泡安定剤なしの A R - A F F F 基本試料を対照 (実施例 1 5 p) とした。数個の試料 (1、4、8、10、11 及び 13) は、熱 2 - プロパノール上で優れた泡寿命を示した。

40

【 0 0 9 0 】

【 表 2 】

表 2

実施例	実施例番号 の化合物	泡拡大割合	4分の1 流れ時間 (min)	熱 2-プロパノール 上での泡寿命 (min)
15a	1	6.5	10:58	46:13
15b	2	5.6	9:39	7:30
15c	3	6.5	11:33	2:16
15d	4	6.5	11:06	37:50
15e	5	6.6	11:21	26:53
15f	6	6.6	11:05	1:56
15g	7	6.0	9:45	6:30
15h	8	6.3	10:25	32:50
15i	9	6.4	10:44	26:38
15j	10	6.4	11:01	35:58
15k	11	5.8	11:22	32:30
15l	12	6.0	10:45	3:18
15m	13	6.5	10:44	30:00
15n	14	7.0	11:53	24:16
15p	対照	7.0	9:30	0:38

10

20

【 0 0 9 1 】

5 . 実施例 1 6

ポリ - ペルフルオロアルキル - 置換ポリ - (アミン - 酸) の試料 (実施例 1、6、7 及び 9) は、前述のサイズ加圧塗布を用いて外部紙サイズとして評価したオイルキット番号 (Oil Kit Numbers) は、塗布されたフッ素水準で記載した。

【 0 0 9 2 】

【表 3】

30

表 3

実施例	実施例の 化合物番号	% F	Oil Kit #
16a	1	0.07	3
		0.10	6
16b	6	0.07	0
		0.10	2
16c	7	0.07	6
		0.10	6
16d	9	0.07	6
		0.10	7

【 0 0 9 3 】

6 . 実施例 1 7

ポリ - R_F - 置換ポリ (アミン - スルホン酸) の製造

A : ポリ - アリルオキシ - P E I の製造

ポリエチレンイミン、M n 1 2 0 0 (Lupasol (商標) G - 2 0 、 BASF から) 4 0 4 . 8 g (0 . 3 3 7 mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。温度が 6 5 °C に上昇したとき、アリルグリシジルエーテル 1 1 5 . 4 7 g (1 . 0 1 2 mol) を約 1 時間にわたり加えた。反応混合物を 6 5 °C で 2 時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結した。

【 0 0 9 4 】

B : ポリ - N - (2 - ヒドロキシ - 4 - オキサ - [6 . 7 - エン及び - 6 - ヨード -] - 7 - R_F - ヘプチル) - N - (2 - ヒドロキシ - 3 - スルホン酸プロピル) ポリ - (エチレンイミン) の製造

実施例 1 7 A からの生成物 1 6 . 6 g (0 . 0 3 0 7 1 mol) 及び 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩 4 0 . 2 g (0 . 1 9 4 4 mol) を、脱イオン水 1 2 . 0 g と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を 7 5 °C に加熱し、3 時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L、DuPont から) 1 4 . 0 g (0 . 0 2 7 6 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0 . 5 8 g (3 . 0 7 mmol) 及び 2 , 2 - アゾビスイソブチルニトリル (A I B N) 0 . 2 4 g (1 . 2 3 mmol) と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 8 0 °C で 5 時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 2 5 g 及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル 3 . 2 5 g を加え、固型分 5 9 . 6 重量 % の生成物を得た。

【 0 0 9 5 】

7 . 実施例 1 8

ポリ - N - (2 - ヒドロキシ - 4 - オキサ - [6 . 7 - エン及び - 6 - ヨード -] - 7 - フルオロヒキシル - ヘプチル) - N - カルボキシメチル - N - アミドメチルポリ - (エチレンイミン) の製造

実施例 1 7 A からの生成物 1 2 . 1 g (0 . 0 2 2 3 9 1 mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩 8 . 6 8 g (0 . 0 7 4 5 5 mol) 及び 2 - クロロアセトアミド 6 . 9 7 g (0 . 0 7 4 5 5 mol) を、脱イオン水 3 . 0 g 及び 5 0 % 水酸化ナトリウム 2 . 1 g (0 . 0 2 7 mol) と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混

10

20

30

40

50

合物を75 に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロヘキシルヨージド8.99g(0.0201mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.48g(2.01mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.17g(0.896mmol)及び1-プロパノール1.3gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80 で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水20.5g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル1.98gを加え、固型分56.6重量%及びF7.5%の生成物を得た。

【0096】

8. 実施例19

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-ペルフルオロヘキシル-ヘプチル)-N-カルボキシメチル-N-アミドメチルポリ-(エチレンイミン)の製造

実施例17Aからの生成物11.9g(0.022mol)及びクロロ酢酸ナトリウム塩12.8g(0.110mol)及び2-クロロアセトアミド3.49g(0.0365mol)を、脱イオン水4.0g及び50%水酸化ナトリウム1.0g(0.0125mol)と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75 に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロヘキシルヨージド8.84g(0.0198mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.42g(2.2mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.17g(0.88mmol)及び1-プロパノール1.5gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80 で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水19.5g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル1.95gを加え、固型分52.9重量%及びF7.5%の生成物を得た。

【0097】

9. 実施例20

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-ペルフルオロヘキシル-ヘプチル)-N-カルボキシメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-トリメチルアンモニウムプロピル)ポリ-(エチレンイミン)の製造

実施例17Aからの生成物11.1g(0.0205mol)、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド(Quab 151 Degussaから)7.32g、クロロ酢酸ナトリウム塩7.97g(0.0685mol)及び2-クロロアセトアミド3.2g(0.0342mol)を、脱イオン水3.0gと一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75 に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロヘキシルヨージド8.23g(0.01845mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.39g(2.05mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.17g(0.82mmol)及び1-プロパノール0.6gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80 で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水18.1g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル1.86gを加え、固型分56.6重量%及びF7.3%の生成物を得た。

【0098】

実施例21

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-ペルフルオロヘキシル-ヘプチル)-N-カルボキシメチル-N-トリホスファートポリ-(エチレンイミン)の製造

実施例17Aからの生成物15.6g(0.02889mol)、ナトリウムトリメタホスファート14.65g(0.0479mol)及びクロロ酢酸ナトリウム塩16.8g(0.144mol)を、脱イオン水7.0gと一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75 に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロアルキルヨージド(ZONYL TELA-L(DuPontから))13.2g(0.025

10

20

30

40

50

9.7 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.55 g (2.89 mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.22 g (1.1 mmol) 及び 1-プロパノール 1.5 g と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間撹拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 34.78 g 及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル 3.2 g を加え、固型分 55.9 重量% 及び F 7.1% の生成物を得た。

【0099】

10. 実施例 22

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-カルボキシメチル-N-トリホスファートポリ-(エチレンイミン) の製造

実施例 17A からの生成物 16.0 g (0.0296 mol)、ナトリウムトリメタホスファート (Monsanto から) 30.18 g (0.0987 mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩 11.48 g (0.0987 mol) を、脱イオン水 8.0 g と一緒に撹拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を 75 に加熱し、3 時間撹拌した。この時間に、ペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L (DuPont から)) 13.55 g (0.02667 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.56 g (2.96 mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.23 g (1.1 mmol) 及び 1-プロパノール 1.5 g と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間撹拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 24.7 g 及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル 3.28 g を加え、固型分 65.0 重量% 及び F 7.18% の生成物を得た。

【0100】

11. 実施例 23

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-カルボキシメチル-N-2,3-ジヒドロキシプロピルポリ-(エチレンイミン) の製造

実施例 17A からの生成物 20.6 g (0.0381 mol)、グリシドール 9.81 g (0.127 mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩 15.1 g (0.127 mol) を、脱イオン水 7.0 g と一緒に撹拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を 75 に加熱し、3 時間撹拌した。この時間に、ペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L (DuPont から)) 17.4 g (0.0349 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.72 g (3.81 mmol) 及び 2,2-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.29 g (1.524 mmol) と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間撹拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 56.1 g 及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル 3.9 g を加え、固型分 47.9 重量% 及び F 7.7% の生成物を得た。

【0101】

実施例 24

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-アミドメチレン-N-トリホスファートポリ-(エチレンイミン) の製造

実施例 17A からの生成物 16.2 g (0.03 mol)、ナトリウムトリメタホスファート (Monsanto から) 29.0 g (0.0949 mol) 及び 2-クロロアセトアミド 8.9 g (0.0949 mol) を、脱イオン水 7.0 g と一緒に撹拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を 75 に加熱し、3 時間撹拌した。この時間に、ペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L (DuPont から)) 13.7 g (0.027 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.57 g (2.99 mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.23 g (1.12 mmol) 及び 1-プロパノール 2.0 g と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間撹

10

20

30

40

50

拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 26.97 g 及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル 3.26 g を加え、固型分 58.98 重量% 及び F 6.98 % の生成物を得た。

【0102】

12. 実施例 25

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-アミドメチル-ポリ-(エチレンイミン)の製造

実施例 17A からの生成物 15.1 g (0.0279 mol) 及び 2-クロロアセトアミド 16.5 g (0.177 mol) を、脱イオン水 6.0 g と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を 75 に加熱し、3 時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L (DuPont から)) 12.8 g (0.0251 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.53 g (2.79 mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.21 g (1.1 mmol) 及び 1-プロパノール 1.9 g と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 45.4 g 及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル 3.0 g を加え、固型分 43.7 重量% 及び F 7.3 % の生成物を得た。

10

【0103】

13. 実施例 26

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-アミドメチレン-N-2,3-ジヒドロキシプロピルポリ-(エチレンイミン)の製造

実施例 17A からの生成物 12.7 g (0.02349 mol)、グリシドール 5.74 g (0.0744 mol) 及び 2-クロロアセトアミド 6.96 g (0.0744 mol) を、脱イオン水 3.0 g と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を 75 に加熱し、3 時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L (DuPont から)) 10.7 g (0.0211 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.47 g (2.35 mmol)、2,2-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.23 g (1.12 mmol) 及び 1-プロパノール 1.2 g と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 で 5 時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 41.8 g 及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル 2.55 g を加え、固型分 28.8 重量% 及び F 7.3 % の生成物を得た。

20

30

【0104】

14. 実施例 27

ポリ-R_F-ポリ-(アミノスルホン酸)の製造

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6.7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-エチルスルホン酸ポリ-(エチレンイミン)

例 1: A. ポリエチレンイミンとビニルスルホン酸ナトリウム塩との反応

ポリエチレンイミン (Luposol (商標) G-20、無水、M_n = 1200、BASF から) 10 g (7.7 mmol) を、丸底フラスコに、ビニルスルホン酸ナトリウム塩 (50% 水性溶液) 49.9 g (92.4 mmol) と一緒に導入した。この混合物を 80 で 12 時間攪拌した。12 時間後、水を真空下に留去し、生成物 33.2 g を得た。

40

【0105】

例 2: B. AGE とポリエチレンイミン-ビニルスルホン酸ナトリウム塩付加物との反応
脱イオン水 5.3 g に溶解した 27A で得たポリエチレンイミン-ビニルスルホン酸ナトリウム塩付加物 9.0 g (3.8 mmol) の水性溶液を、55 に加熱した。この溶液に、AGE (アリルグリシジルエーテル) 0.86 g (7.6 mmol) を、滴下ロートを用いて、加えた。AGE が消費されるまで加熱を続けた。AGE の消費は、ガスクロマトグラフィで追跡した。14.9 g (98%) の収率で生成物溶液を得た。

50

【0106】

C. ポリアリルオキシポリエチレンイミン - ポリビニルスルホン酸塩とペルフルオロアルキルヨージドの反応

工程Bからのポリアリルオキシポリエチレンイミン - ポリビニルスルホン酸ナトリウム塩 14.9 g (7.4 mmol)、ペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA - A) 4.25 g (7.2 mmol) 及び n - プロパノール 0.75 g を、攪拌しながら 85 に加熱した。ナトリウムメタビスルファイト 0.14 g (0.74 mmol) 及び VAZO (商標) 67 の 57 mg を同時に加えた。混合物を 85 で 1 夜攪拌した。一夜攪拌した後、反応混合物を水 10 ml で希釈した。生成物 29.1 g (97%) を得た。

【0107】

15. 実施例 28

ポリ - N - 2 - ヒドロキシ - 4 - オキサ - { 6.7 - エン及び - 6 - ヨード - } - 7 - R_F - ヘプチル - N - カルボキシエチルポリ - (エチレンイミン) の製造

A. ポリエチレンイミンとアクリル酸との反応

ポリエチレンイミン (PEI: MW = 1200) 13.0 g を含む反応器に、アクリル酸 8.6 g を、40 で、攪拌しながら導入した。この混合物を 75 に加熱し、14 時間維持し、黄色、粘稠溶液を得た。ガスクロマトグラフィで、アクリル酸の消失確認した。生成物への転換は 91% であった。PEI - アクリル酸付加物の構造は、¹H NMR (50 MHz, CD₃OD): δ = 3.77 (s, -CH₂COO-, 2H), 2.40 (t, -NR₂-CH₂-CH₂-COO-, 2H), 2.6-3.1 (bm, -NR₂-CH₂-CH₂-NR₂-, 4H) により確認した。

【0108】

B. PEI - アクリル酸付加物とアリルグリシジルエーテルとの反応

50% 水酸化ナトリウム 6.3 g (78.5 mmol) 及び工程 A からの PEI - アクリル酸付加物 23.4 g (6.54 mmol) の混合物を含む反応フラスコを 65 に加熱し、アリルグリシジルエーテル (AGE) 2.2 g (19.6 mmol) をシリンジにより加えた。4.5 時間後、0.53 mmSPB - 5 ポリシロキサンカラム 30 m による GC 分析は、残留エポキシドが痕跡であることを示した。PEI - アクリル酸 - アリルグリシジルエーテル付加物の構造は、¹H NMR により確認した。

【0109】

C. PEI - アクリル酸 - アリルグリシジルエーテル付加物と R_F - ヨージドの反応

工程 B からの PEI - アクリル酸 - アリルグリシジルエーテル付加物 10.2 g (20.8 mmol) を含む反応フラスコに、ナトリウムビスルファイト 0.1 g (0.654 mmol)、2,2 - アゾビス - (2 - メチルプロピオニトリル) (DuPont の VAZO - 67) 0.05 g (0.26 mmol)、n - プロパノール 1.5 g 及び C₆F₁₃I の 47.0%、C₈F₁₇I の 37.2%、C₁₀F₂₁I の 11.8%、C₁₂F₂₅I の 3.0%、C₁₄F₂₉I の 0.8% 及び C₁₆F₃₃I の 0.2% の相応する分布を有するペルフルオロアルキルヨージド (DuPont の ZONYL TELA L) 10.2 g (20.8 mmol) を導入した。混合物を、77 ~ 80 に加熱し、2 時間後に更なるナトリウムビスルファイト及び VAZO - 67 (0.1 g 及び 0.05 g、それぞれ) を加えた。更なる 4 時間後、ガスクロマトグラフィに基づき、ペルフルオロアルキルヨージドの 2.7 重量% が未反応であった。脱イオン水 39.7 g を加え、pH 9 を有する、透明なややコハク色液体 (80.0 g、95% 収率) を得た。

【0110】

実施例 17 ~ 28 の配合物を表 4 にまとめた。

【0111】

【表 4】

10

20

30

40

表 4

実施 例番 号	ポリアミン			反応体等価物			生成物中の 3°N/2°N ³ /RF/HY の比	結合 ヨウ素% QF=QF1
	反応体 MWn			AGE	R _{pl}	親水性=HY		
	N eq. 1°/2°/3° ²							
17	7	14	7	3	2.7 ⁴	HPS 19	7/6 / 2.7/19	59
18	7	14	7	3	2.7 ⁵	CAC 10+ CA 10	7/5/2.7/20	69
19	7	14	7	3	2.7 ⁵	CAC 15+ CA 5	7/5/2.7/20	76
20	7	14	7	3	2.7 ⁵	QUAB 5 + CAC 10 + CA 5	7/5/2.7/20	75
21	7	14	7	3	2.7 ⁴	TMP 5 + CAC15	7/5/2.7/20	50
22	7	14	7	3	2.7 ⁴	TMP 10 + CAC 10	7/5/2.7/20	14
23	7	14	7	3	2.7 ⁴	GLY 10 + CAC 10	7/5/2.7/20	21
24	7	14	7	3	2.7 ⁴	TMP 10 + CA10	7/5/2.7/20	21
25	7	14	7	3	2.7 ⁴	CA 19	7/6/2.7/19	検出せず
26	7	14	7	3	2.7 ⁴	GLY 10 + ACA 10	7/5/2.7/20	27
27	7	14	7	2.0	1.9 ⁴	VSA 12	7/19/1.9/12	検出せず
28	7	14	7	3	2.7	AA 12	7/18/2.7/12	検出せず

10

20

【 0 1 1 2 】

- 1) : 数平均分子量
- 2) : 評価した第一、第二及び第三アミノ基の比
- 3) : 全評価残留第二アミン含量
- 4) : ZONYL TELA-L
- 5) : ペルフルオロヘキシルヨージド

30

HPS = 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホン酸 ; CA = 2 - クロロアセトアミド ; CAC = クロロ酢酸ナトリウム ; QUAB = グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド (Quab 1 5 1) ; TMP = ナトリウムトリメタホスファート ; GLY = グリシドール ; VSA = ビニルスルホン酸 ; AA = アクリル酸

【 0 1 1 3 】

(2) 実施例 2 9

海水での泡安定剤の効果 (配合物中 F 0 . 8 %)

40

泡安定剤としての化合物の効果、前述の 0 . 6 % 水準の AR - A F F F 配合物と 0 . 2 % F 水準の実施例 1 7 ~ 2 8 の泡安定剤を配合することにより AR - A F F F 濃縮物を調製することにより測定した。泡拡大割合、4 分の 1 流れ時間及び熱 2 - プロパノール上での泡寿命を、海水中に 3 % 濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。市販の泡安定剤、DYNAX 5 0 1 1 (Dynax Corp. Elmsford, NY) 及び泡安定剤なしの AR - A F F F 基本試料を対照 (実施例 2 9 i 及び 2 9 p) とした。結果を表 5 にまとめた。

【 0 1 1 4 】

【 表 5 】

表 5

実施例番号	泡安定剤 実施例番号	泡拡大 割合	4分の1 流れ時間 (min)	熱 2-プロパ ノール上での 泡寿命 (min)	熱アセトン 上での 泡寿命 (min)
29a	17			7:44	7:18
29b	18	6.8	10:42	19:4	>60
29c	19	7.0	11:04	24:4	>60
29d	20	7.4	10:3	25:27	>48
29e	21	7.2	11:29	58:18	>60
29f	22	7.0	11:02	37:19	>60
29g	27	6.4	9:29	24:00	n. det.
29h	28	6.7	12:20	15:00	n. det.
29i	DYNAX 5011	7.5	10:32	26:00	50
29p	なし	7.0	9:30	0:38	3:00

【 0 1 1 5 】

1 7 . 実施例 3 0

水道水での泡安定剤の効果（配合物中 F 0 . 8 %）

泡安定剤としての化合物の効果を、前述の 0 . 6 % 水準の A R - A F F F 配合物と 0 . 2 % F 水準の実施例 1 7 ~ 2 8 の泡安定剤を配合することにより A R - A F F F 濃縮物を調製することにより測定した。泡拡大割合、4 分の 1 流れ時間及び熱 2 - プロパノール上での泡寿命を、海水中に 3 % 濃縮物を含む予備混合物を用いて測定した。市販の泡安定剤、DYNAX 5 0 1 1 (Dynax Corp. Elmsford, NY) 及び泡安定剤なしの A R - A F F F 基本試料を対照（実施例 3 0 i 及び 3 0 p）とした。結果を表 6 にまとめた。

【 0 1 1 6 】

【表 6】

10

20

30

表 6

実施例 番号	泡安定剤 実施例番号	泡拡大 割合	4分の1 流れ時間 (min)	熱 2-プロパノール 上での泡寿命 (min)	熱アセトン 上での 泡寿命 (min)
30a	17	7.2	10:55	1:33	25
30b	18	7.0	10:39	34:0	>60.
30c	19	7.2	10:00	19:51	>45
30d	20	7.8	11:00	18:3	>60
30e	21	8.0	10:55	31:06	>60.
30f	22	7.5	10:0	60:0	>60
30g	27	6.9	9:39	22:00	n .det.
30h	28	7.5	11:22	8:40	n. det.
30i	DYNAX 5011	7.3	12:00	44:00	>60
30p	なし	8.3	8:30	0:23	18:00

【 0 1 1 7 】

(i) 実施例 3 1

以下の実施例は、P E I への R_F ヨージドの直接付加、次いでクロロ酢酸ナトリウムとの反応による泡安定剤の製造を記載した。

A : P E I とペルフルオロエチルヨージドとの反応

ポリ - (N - 1 , 1 , 2 - トリヒドロ - 3 - フルオロ - 3 - ペルフルオロアルキルアリル) - エチレンイミンの製造

8 5 で、ペルフルオロエチルヨージド (ZONYL TELB - L) 1 0 . 0 g (1 9 . 0 mmol) を、ポリエチレンイミン、M n 1 2 0 0 (Lupasol (商標) G - 2 0、BASF から) 8 . 2 g (1 9 5 m 当量) 及びヘキシレングリコール 3 . 0 g の透明溶液に加えた。混合物を攪拌しながら 1 0 3 に加熱し、6 時間維持し、水溶性の黒色粘稠な生成物を得た。ガスクロマトグラフィによりペルフルオロエチルヨージドの 5 モル % 未満が残り、硝酸銀滴定により測定されたように、イオン性ヨージドの 9 5 モル % が得られた。次いで、生成物を集め、9 7 % 収量であった。

¹H N M R (C D ₃ O D、5 0 0 M H z) : 2.6-3.2 (4H, bm, - C H ₂ C H ₂ -), 3.5 (bm, 2H, - C H ₂ C H -), 6.02 (1H, bm, - C H = C F -); ¹³C N M R (C D ₃ O D、3 0 0 M H z) : 47.3 (- C H ₂ C H -), 47.5 及び 52.4 (- C H ₂ C H ₂ -), 110.1 (C H = C F -), 110.2 - 120.3 (C F), 150.5 (- C F =), ¹⁹F (C D ₃ O D、3 0 0 M H z) : -83.2 (3F, C F ₃), -115.4 (2F, F ₂), -119.6 (2F, F ₇), -123.1 ~ -125.4 (8F, C ₃ ~ C ₆), -129.7 (1F, C ₈)

【 0 1 1 8 】

B : カルボキシル化

ポリ - (N - 1 , 1 , 2 - トリヒドロ - 3 - フルオロ - 3 - ペルフルオロアルキルアリル) - (N - カルボキシメチル) エチレンイミンの製造

クロロ酢酸ナトリウム (1 3 . 3 g、1 1 4 . 1 mmol) を、上記に得た生成物混合物に加

えた。反応混合物を 84 で 4 ~ 5 時間加熱し、その時点で、硝酸銀滴定に基づいて、クロリドの定量を行った。水溶性生成物を 98% 収率で得た。NMR スペクトルにより、カルボキシル化を確認した。

【0119】

実施例 3 2

以下の実施例は、塩基の存在下で少量のジチオナイトを用いるアリル性不飽和への R_F-ヨージド付加の新規な低温方法を示した。

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6,7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-カルボキシメチレンポリ-(エチレンイミン)(=ポリ-R_F-PEI-カルボン酸)の製造

実施例 1 A からのプレポリマー 15.0 g (24.4 mmol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入し、50 に加熱した。次いで、脱イオン水 27 g 中のクロロ酢酸ナトリウム塩 18.0 g (154 mmol) の溶液を 2 時間かけて加え、その間、温度を 65 に維持した。2 時間後、50% 水酸化ナトリウム 1.71 g (21.3 mmol) を加えた。反応の完了は、硝酸銀によるクロリド滴定により決定した。次いで、温度を 8 に冷却し、ヘキシレングリコール 4.84 g 及びペルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L) 11.11 g (21.9 mmol) を、ナトリウムジチオナイト 0.17 g (0.81 mmol) と一緒に加えた。2 時間後、温度が 15 に上昇し、攪拌を更に 4 時間続けた。次いで、50% 水酸化ナトリウム溶液 0.65 g (8.13 mmol) を、脱イオン水 6 g と一緒に加えた。ガスクロマトグラフィによる測定で 97% 転換の、フッ素 7.6% を含む、pH 7.0 ~ 7.4 の 48% 水性溶液の生成物を得た。

【0120】

実施例 3 3

水道水及び海水での泡安定剤の効果 (配合物中 F 0.8%)

実施例 3 1 及び 3 2 の化合物の効果、前述の 0.6% 水準の AR-AFFF 配合物と配合することにより測定した。泡拡大割合、4 分の 1 流れ時間及び熱 2-プロパノール上での泡寿命を、水道水及び海水中に 3% 濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。

【0121】

【表 7】

表 7

実施例の R _F 化合物	水性システム	泡拡大割合	4分の1流れ時間 (min)	熱 2-プロパノール上での泡寿命 (min)	熱アセトン上での泡寿命 (min)
31	水道水	7.4	8:19	30:00	47:00
	海水	7.4	6:50	19:00	>60
32	水道水	7.5	8:01	4:16	22:30
	海水	7.2	6:42	16:44	15:18

【0122】

以下の実施例は、市販の AR-AFFF 及び AFFF 剤と組み合わせた新規な泡安定剤の効果を示した。

【0123】

実施例 3 4

実施例 3 2 の化合物の効果、市販の AR-AFFF 配合物に 3.2 重量% 配合することにより測定した。泡拡大割合、4 分の 1 流れ時間及び熱 2-プロパノール上での泡寿命を、水道水及び海水中に 3% 濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。結果を表 8 に示し

た。

【 0 1 2 4 】

【 表 8 】

表 8

	Light Water ATC, 3% 3M Corp.		MegaFoam AT3 Dainippon Ink Co.		Ansulite LV 3x3 Ansul Inc.		Universal Gold National Foam	
	3% 水道水							
	そのまま	実施例 32の 化合物	そのまま	実施例 32の 化合物	そのまま	実施例 32の 化合物	そのまま	実施例 32の 化合物
FXR	8.5	8.3	6.9	7.2	9.0	8.4	8.0	7.9
QDT	5:20	5:18	2:32	2:77	0:36	2:31	10:04	9:58
FL/ 熱 イソプロ パノール	14:38	21:58	1:22	12:45	< 1min	2:25	4:15	11:50
FL/ 熱 アセトン	36:21	14:38	> 1hr	>1 hr	>1 hr	> 1 hr	45:23	> 1 hr
	3% 海水							
FXR	8.0	7.6	7.6	7.3	8.0	8.1	7.3	7.4
QDT	3:48	4:00	3:02	2:41	10:42	9:52	8:07	8:49
FL/ 熱 イソプロ パノール	5:01	15:38	< 1 min	< 1min	16:43	27:25	12:25	15:08
FL/ 熱 アセトン	> 1hr	18:35	> 1hr	> 1hr	> 1hr	> 1hr	22:33	28:31

【 0 1 2 5 】

F X R = 泡拡大割合 ; Q D T = 4 分の 1 流れ時間 ; F L = 泡寿命 ; すべて分単位

【 0 1 2 6 】

実施例 3 5

Lodyne (商標) S- 1 5 2 B (Ciba Specialty Chemicals Corp. から) 1 5 重量 % ; ブチルカルピトール 1 0 重量 % 及び水 7 5 重量 % を含む 3 % A F F F 濃縮物を調製した。この濃縮物に実施例 3 2 の生成物 3 . 2 重量 % を加え、泡拡大割合、4 分の 1 流れ時間及び熱 2 - プロパノール上での泡寿命を、水道水及び海水中に 3 % 濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。非改質濃縮物を対照とした。結果を表 9 に示した。

【 0 1 2 7 】

【 表 9 】

10

20

30

40

表 9

	水道水		海水	
	AFFF 濃縮物	実施例32の 化合物	AFFF 濃縮物	実施例32の 化合物
FXR/QDT	7.5/8:30	7.6/8:12	7.4/7:08	7.6 /6:53
熱IPA上のFL	< 1 min	6:00	< 1 min	17:46
熱アセトン上のFL	4:17	26:46	3:09	16:20

10

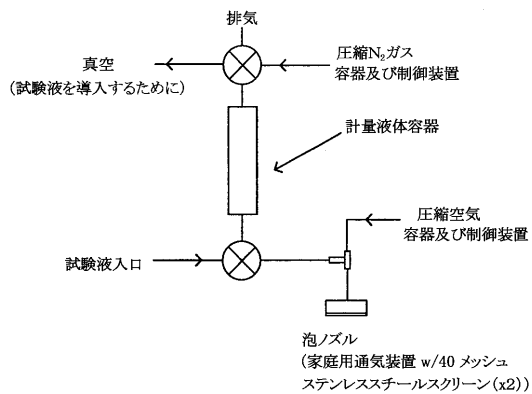
【 0 1 2 8 】

F X R = 泡拡大割合 ; Q D T = 4 分の 1 流れ時間 ; F L = 泡寿命 ; すべて分単位

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 試験用泡発生装置の模式図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (72)発明者 ジョン ジェニングス
アメリカ合衆国 ニューヨーク 10470 ブロンクス イースト 238ティーエイチ ストリート 259
- (72)発明者 テッド デイセンロス
アメリカ合衆国 アラバマ 36695 モービル ストーンブルック ドライブ エヌ 6816
- (72)発明者 マローン ハニフ
アメリカ合衆国 ニュージャージー 07052 ウエスト オレンジ ボッセラー コート 1

審査官 松岡 弘子

- (56)参考文献 特開平06-172521(JP,A)
特開平06-000353(JP,A)
特開平02-121681(JP,A)
特開昭61-293476(JP,A)
特開昭59-164073(JP,A)
特表平08-507796(JP,A)
米国特許第03535381(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/04
A62D 1/02
D21H 19/46
D21H 21/16