



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 330 T2 2006.01.19**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 955 327 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 330.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 810 366.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.04.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 73/02 (2006.01)**

**D21H 17/56 (2006.01)**

**D21H 21/16 (2006.01)**

**A61C 5/02 (2006.01)**

**A62D 1/02 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**84815 P                      08.05.1998                      US**

(73) Patentinhaber:

**Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, CH, DE, ES, FR, GB, IE, IT, LI, NL**

(72) Erfinder:

**Jennings, John, Bronx, US; Deisenroth, Ted,  
Mobile, US; Haniff, Marlon, West Orange, US**

(54) Bezeichnung: **Perfluoralkylsubstituierte Polyamine als fett-abweisende Agentien für Papier und Schaumstabilisierungsmittel in wässrigen Feuerlösch-Schäumen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Perfluoralkyl-modifizierte Polyethylenimine, insbesondere wasserlösliche Polyperfluoralkyl(allyloxy/iodpropyloxy)- oder Polyperfluoralkylfluorallyl-substituierte Polyethylenimine, welche als ölabweisende Mittel für Substrate, wie Textilien und Papier, und als Schaumstabilisatoren in alkoholbeständigen wässrigen Brandbekämpfungsschaumzubereitungen (AR-AFFF) nützlich sind.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Wässrige Feuer-/Brandbekämpfungsschaum-Zubereitungen (Aqueous Fire-Fighting Foam (AFFF) formulations) enthalten wasserlösliche Fluor-Tenside zusammen mit Kohlenwasserstoff-Tensiden. Sie sind zum Löschen von Feuern nichtpolare Lösungsmittel wirksam. Wenn eine AFFF-Zubereitung mit einem brennenden Kohlenwasserstofftreibmittel in Kontakt kommt, läuft das Wasser, welches sowohl Fluor- als auch Kohlenwasserstoff-Tenside enthält, aus dem Schaum aus und bildet oben auf dem brennenden Treibstoff einen dünnen Film. Dieser Film sinkt nicht ab, allerdings verbreitet er sich spontan über die Oberfläche des brennenden Treibstoffs aufgrund seiner geringen Oberflächenenergie ( $< 18$  Dynes/cm, was unter der von Heptan liegt). Dort wirkt er als ein Dampfunterdrücker und löscht in Kombination mit dem wässrigen Schaum das Feuer und verhindert das erneute Entzünden des Treibstoffs. Es ist bei dieser Anwendung wichtig, dass der Schaum ein langes Schaumleben auf dem heißen Treibstoff aufweist; andernfalls kann der Treibstoff sich erneut entzünden, eine Erscheinung, welche Rückbrand (burnback) genannt wird. Ein langes Schaumleben, welches Rückbrand- bzw. Burnback-Beständigkeit verleiht, wird durch einen Schaum erreicht, welcher "nass", d.h. hydratisiert, ist und aus dem Wasser auf die Oberfläche herunter austreten und die Versiegelung wiederherstellen kann. Bei einem nichtpolaren Treibstoff, wie Benzin, ist diese Aufgabe einfach, da Wasser und die wasserlöslichen Tenside in dem Treibstoff nicht löslich sind.

**[0003]** Diese Aufgabe ist deutlich schwieriger bei polaren Treibstoffen, wie Isopropanol und Aceton. Neben den in konventionellen AFFF-Zubereitungen gefundenen Fluor- und Kohlenwasserstoff-Tensiden enthält eine alkoholbeständige (Alcohol-Resistant; = AR) AFFF-Zubereitung einen wasserlöslichen, allerdings in polaren Lösungsmitteln unlöslichen fluorchemischen – ebenso als "alkophob" bezeichneten – Schaumstabilisator (wie in der vorliegenden Erfindung beschrieben) zusammen mit einem Polysaccharid, wie Xanthangummi. Wenn diese zusätzlichen Materialien mit einem brennenden polaren Treibstofffeuer in Kontakt kommen, fallen sie aus und bilden eine Membran, welche den Schaum vor dem Auflösen in dem polaren Lösungsmittel schützt. Diese Membran bildet eine Dampfbarriere, welche das Feuer löscht und ein erneutes Entzünden des Treibstoffs verhindert, wobei gleichzeitig der Schaum hydratisiert bleibt. Polysaccharide und/oder hochmolekulargewichtige synthetische Polymere können in AR-AFFF-Zubereitungen ohne einen fluorchemischen Schaumstabilisator verwendet werden und ungefähr dieselbe Wirksamkeit vermitteln. Das Problem mit einem Schaumkonzentrat, welches nur Polysaccharide und/oder hochmolekulargewichtige synthetische Polymere enthält, liegt in dessen hoher Viskosität und darin, dass sich das Konzentrat thixotrop verhält. Die Verwendung eines Schaumkonzentrats mit hoher Viskosität ist schwierig, da ein Pumpen durch eine Feuerspritze schwer, wenn nicht sogar unmöglich ist. AR-AFFF-Zubereitungen, welche fluorchemische Schaumstabilisatoren enthalten, erfordern wesentlich geringere Mengen an Polysacchariden und/oder hochmolekulargewichtigen synthetischen Polymeren und vermindern auf diese Weise die Viskosität des Schaumkonzentrats. Zusätzlich neigen Schaumkonzentrate, welche fluorchemische Schaumstabilisatoren in AR-AFFF-Zubereitungen enthalten, zu einem Newtonschen Verhalten.

**[0004]** Feuerbekämpfende Schaumstabilisatoren, welche mindestens eine Perfluoralkylgruppe und wasserlöslichsolubilisierende Funktionalitäten, wie Carboxy- und Amidogruppen enthalten, werden in den US-Patenten 4,460,480 und 5,218,021 beschrieben. Die französische Patentanmeldung 2,637,506 A beschreibt ein alkophobes und oleophobes Feuerlöschschaumkonzentrat, welches ein Polyhydroxypolyamin, das mindestens ein quaternäres N-Atom enthält, und/oder ein Polysaccharid, welches an hochfluorierte  $C_4$ - $C_{20}$ -Alkylgruppen chemisch gebunden ist, aufweist, anstelle das Fluortensid getrennt und das Polysaccharid oder andere alkophobe Mittel in der konzentrierten Mischung zu enthalten.

**[0005]** Alkophobe Feuerbekämpfungsschaumstabilisatoren, welche mindestens eine Perfluoralkylgruppe zusammen mit polyquaternären Amino- und Carboxyunktionalitäten enthalten, werden in den internationalen Anmeldungen WO 90/02110 A1 und WO 90/03966 A1 zusammen mit den Publikationen von 5. Szönyi in "Fire Safety Journal", 16, Seiten 353-365 (1990) und in "Progress in Colloid & Polymer Science", 81, 136-139 (1990) beschrieben.

**[0006]** Da quaternäre Ammoniumgruppen eine Inkompatibilität mit in Feuerbekämpfungszubereitungen verwendeten anionischen Tensiden hervorrufen, wurden weitere Verbesserungen in der WO 94/18245 beschrieben. Diese Referenz lehrt Verbindungen, welche eine Kombination von mindestens zwei Perfluoralkylgruppen, sich von anderen quaternären Ammoniumgruppen unterscheidende Aminogruppen, Carbonsäuregruppen und andere wassersolubilisierende Gruppen, welche an Aminogruppen gebunden sind, enthalten. Beispielsweise offenbart das US-Patent 4,606,973 Aminoethylmethacrylat-Acrylsäure-Copolymere, in denen die Aminogruppen mit Perfluoralkylcarbonsäuren umgesetzt worden sind.

**[0007]** S. Szönyi, Com. Journ. Com. Esp. Deterg., 22, Seiten 297-304 (1991) beschreibt einen kommerziellen alkophoben Schaumstabilisator des Standes der Technik als eine perfluoralkylierte Polyaminosäure.

**[0008]** Ein besonders praktischer Weg, für die Schaumstabilisierung essentielle Aminogruppen mit Perfluoralkyl-substituierten Verbindungen zu kombinieren, ist die Verwendung von leicht erhältlichem Polyethylenimin. Die Nützlichkeit von Polyethylenimin in Schaumstabilisatorzubereitungen für Feuer polarer Lösungsmittel ist seit einiger Zeit bekannt. Beispielsweise beschreibt die japanische Patentanmeldung 559-230566 Schaumstabilisatoren, welche für polare Lösungsmittel nützlich sind, die ein anionisches oder amphoteres Fluortensid, Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 4.000 bis 100.000 und eine polybasische Säurekomponente enthalten.

**[0009]** Das US-Patent 3,769,307 beansprucht Perfluoralkyl-substituierte Polyethylenimin-Zusammensetzungen und deren Herstellung. Dieses Patent beansprucht ebenso die Verwendung solcher Verbindungen als neue Textilausrüstungen, welche oleophobe Eigenschaften verleihen. Die deutsche Offenlegungsschrift 2 018 461 beschreibt oberflächenaktive Mittel und Schaumstabilisatoren für Polyurethanschäume, welche durch ein oder mehrere Perfluoralkylgruppen substituierte Polyethylenimine sowie Perfluoralkyl-substituierte Polyamine, welche bis zu 16 Carboxy- oder Sulfonsäuregruppen und/oder hydrophile Amidgruppen enthalten, sind. Obwohl kein Bezug zu Schaumstabilisatorverbindungen für Feuerbekämpfungsschäume für polare Lösungsmittelbrände hergestellt wird, wird die Zusammensetzung dieses Patents als in Alkohol-/Wasser-Mischungen äußerst löslich, allerdings in Alkohol (= "alkophob") und Wasser selbst nur schlecht löslich beschrieben, was sie einen Kandidaten für solche Schaumstabilisatoren werden lässt. In der Tat beschreibt die oben erwähnte WO 94/18245-Referenz die Synthese eines Perfluoralkyl- und Carboxy-substituierten Polyethylenimins aus Tetraethylenpentamin, einem Perfluoralkylacylchlorid und Chloressigsäure.

**[0010]** Die japanische offengelegte Patentanmeldung 59-164073 offenbart Reaktionsprodukte von Polyethylenimin und anionischen fluorierten Tensiden, welche die saure und fluorierte Komponente für wirksame Schaumstabilisatoren bei polaren Lösungsmitteln zur Verfügung stellen.

**[0011]** Die internationale Anmeldung WO 96/05889 A1 beschreibt ebenso Schaumstabilisatoren, welche aus Polyaminen mit Perfluoralkyl-Gruppen, die an das Polyamin durch Esterbindungen gebunden sind, bestehen und zusätzliche hydrophile Gruppen sowie wahlweise eine hydrophobe Nicht-Perfluoralkyl-Gruppe enthalten.

**[0012]** Wirksame Schaumstabilisatoren für polare Lösungsmittel müssen im Wesentlichen unlöslich in diesen Lösungsmitteln sein. Sie sind gängigerweise polyperfluoralkylsubstituierte Polyaminosäureverbindungen, wie die oben beschriebenen. Die vorliegende Erfindung offenbart Verbindungen, welche als Schaumstabilisatoren für Brandbekämpfungsschäume, die bei Bränden polarer Lösungsmittel verwendet werden, nützlich sind, welche Polyethylenimin-Derivate, enthaltend anionische und nichtionische wassersolubilisierende Gruppen, darstellen und weiterhin mit einer Mischung von Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-Gruppen oder Polyperfluoralkylfluorallyl-Gruppen substituiert sind.

**[0013]** Monoperfluoralkyl- (= R<sub>F</sub>) substituierte Aminosäuren sind seit langem als ausgezeichnete amphotere Tenside bekannt, welche die Oberflächenspannung des Wassers auf lediglich 16 Dynes/cm vermindern. Solche Verbindungen, die durch die Umsetzung eines R<sub>F</sub>-Ethylthiols, Maleinsäureanhydrid und einem Di-, Tri- oder Tetraamin erhalten werden und bis zu zwei R<sub>F</sub>-, Carboxy- und Aminogruppen enthalten, werden beispielsweise in den US-Patenten 4,069,244 und 4,161,602 beschrieben. Di- und Poly-R<sub>F</sub>-polyaminosäuren, welche durch Umsetzung eines Di-R<sub>F</sub>-diols mit einem Dianhydrid und einem Diamin erhalten werden und 2-6 R<sub>F</sub>-Gruppen, 4-10 Carboxy- und zwei tertiäre Aminogruppen enthalten, sind in dem US-Patent 4,153,590 beschrieben. Es wurde herausgefunden, dass diese amphoterer Verbindungen nützlich als oberflächenaktive Mittel sowie Filmbildner in wässrigen und Harzzubereitungen sind.

**[0014]** Eine weitere Klasse amphoterer Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften, welche R<sub>F</sub>-, Säure- und Aminogruppen enthalten und welche zum Verleihen von ölabweisenden Eigenschaften bei Papierprodukten

nützlich sind, sind Di-R<sub>F</sub>-aminosäuren, welche durch die Umsetzung einer Aminosäure, Allylglycidylether und einem R<sub>F</sub>-Iodid, wie in dem US-Patent 5,491,261 beschrieben, erhalten werden. Diese Syntheseroute unter Verwendung eines R<sub>F</sub>-Iodids anstelle eines R<sub>F</sub>-Thiols als Ausgangsmaterial ist kosteneffizienter, da sie mit höheren Ausbeuten durchgeführt werden kann und viel weniger Abfall produziert.

**[0015]** Es wurde nun herausgefunden, dass durch eine ähnliche Route polymere R<sub>F</sub>-Amine, einschließlich polymerer R<sub>F</sub>-Aminosäuren diesen Typs, welche als Schaumstabilisatoren für Schäume zur Bekämpfung von polaren Lösungsmittelbränden (polare Lösungsmittelbrandbekämpfungsschäume) nützlich sind und welche eine Vielzahl von R<sub>F</sub>-Gruppen sowie Amino- und Carboxy- oder andere hydrophile Gruppen enthalten, bequem in ähnlich hohen Ausbeuten und im Wesentlichen ohne Verunreinigungen/Abfall aus einem Polymer, das eine Vielzahl von primären und/oder sekundären Aminogruppen und eine Vielzahl von Säuregruppen enthält, durch Umsetzung mit Allylglycidylether (= AGE) gefolgt von der Zugabe von R<sub>F</sub>-Iodid und teilweiser Dehydrohalogenierung hergestellt werden können. Die resultierende Mischung von Polyperfluoralkylallyloxy- und Polyperfluoralkyliodpropyl-substituierten Polyaminosäuren ist als Fettschutzmittel für Papier nützlich, allerdings wurde herausgefunden, was noch viel wichtiger ist, dass sie als ausgezeichnete Schaumstabilisatoren für wässrige Feuerbekämpfungsschaumzubereitungen (AFFF), welche bei polaren Lösungsmittelbränden verwendet werden, wirken.

**[0016]** Ähnliche Verbindungen, welche Polyperfluoralkylfluorallyl-substituierte Polyaminosäuren sind und welche ausgezeichnete Schaumstabilisatoren für AR-AFFF-Mittel darstellen, können durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Perfluoralkylethylidiodid gefolgt von der Umsetzung mit aminoreaktiven Säureverbindungen, wie Chloressigsäure oder Bernsteinsäureanhydrid, hergestellt werden. Es wird angenommen, dass diese Reaktion über ein Perfluoralkylethylen-Intermediat und die anschließende Eliminierung von HF verläuft, was in einer 3-Perfluoralkyl-2-fluorallylamin-Struktur resultiert. Die Additionsreaktion von Perfluoralkylethylenen an primäre und sekundäre Amine ist in den US-Patenten 3,535,381 und 4,853,141 beschrieben.

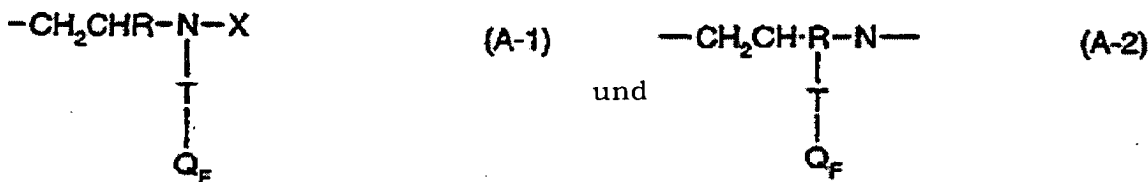
**[0017]** Es wurde ebenso herausgefunden, dass die Säurefunktionalität für die Leistungsfähigkeit der Verbindungen nicht essentiell ist, sondern durch andere hydrophile Gruppen, wie Amid- und/oder Hydroxygruppen, ersetzt werden kann. Es wurde weiterhin herausgefunden, dass nichtionisch substituierte Poly-R<sub>F</sub>-polyethylenimine eine überragende Leistung mit Salzwasser ergeben; in ähnlicher Weise wurde herausgefunden, dass Phosphorsäure-substituierte Poly-R<sub>F</sub>-polyethylenimine eine überragende Leistung mit Salzwasser ergeben. Die Leistungsfähigkeit bei Mischung mit Salzwasser ist ein Hauptanliegen bei Brandbekämpfungsoperationen an Bord von Schiffen und in Häfen.

**[0018]** Die Verwendung von nichtionisch substituierten und Phosphorsäure-substituierten Poly-R<sub>F</sub>-polyethylenimininen als Schaumstabilisatoren in Salzwasser-Feuerbekämpfungsschaumzubereitungen ist somit ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung.

#### Detaillierte Offenbarung

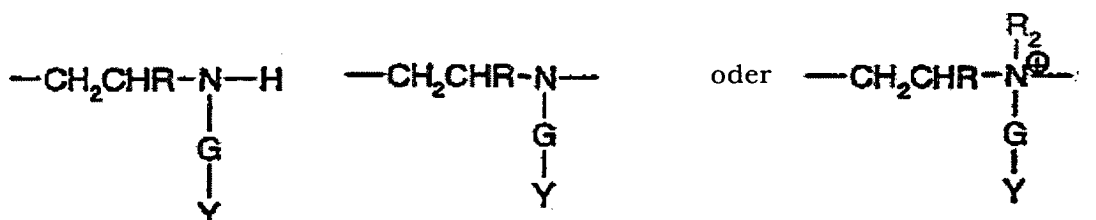
**[0019]** Die Papierleimchemikalien und Schaumstabilisatoren der vorliegenden Erfindung sind Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-substituierte Polyaminosäuren oder Poly-R<sub>F</sub>-fluorallyl-substituierte Polyaminosäuren, welche in statistischer Verteilung enthalten

q Einheiten von A-1, r Einheiten von A-2, s Einheiten von A-3 und t Einheiten von A-4, worin A-1 und A-2 Perfluoralkyl-substituierte Aminogruppen der Formeln

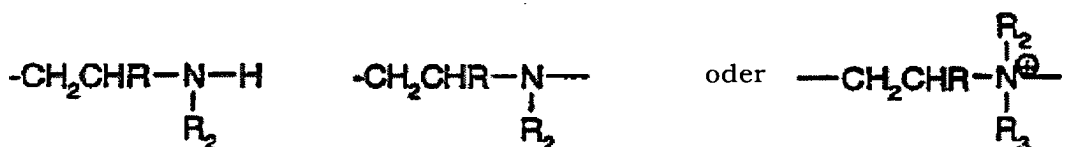


sind,

A-3 eine hydrophil substituierte Amino- oder Amidogruppe der Formel



darstellt und  
A-4 eine substituierte Amino- oder Amidogruppe der Formel



ist,

worin

T  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$  oder eine direkte Bindung darstellt, unter der Voraussetzung, dass, wenn T  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$  ist,  $\text{Q}_F$  den Formeln



und



genügt und aus 5 bis 50 mol%  $\text{Q}_{F1}$  und 50 bis 95 mol%  $\text{Q}_{F2}$  besteht, und wenn T eine direkte Bindung ist,  $\text{Q}_F$



darstellt,

q, r, s und t ganze Zahlen von 0 bis 100 sind, wobei die Summe von  $q+r+s+t$  5 bis 200 ist, die Summe von  $q+r$  gleich oder größer 2 ist und das Verhältnis von  $q+r/s$  0,1 bis 2 ist,

R Wasserstoff oder Methyl darstellt,

$\text{R}_F$  unabhängig ein monovalenter perfluorierter Alkyl- oder Alkenyl-, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 4 bis 20 vollständig fluorierten Kohlenstoffatomen ist,

$\text{R}'_F$  unabhängig ein monovalenter perfluorierter Alkyl- oder Alkenyl-, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 3 bis 19 vollständig fluorierten Kohlenstoffatomen ist, wobei jeder  $\text{R}_F$ - und  $\text{R}'_F$ -Rest identisch zu oder unterschiedlich von den anderen  $\text{R}_F$ - und  $\text{R}'_F$ -Resten ist,

X Wasserstoff,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2$  oder  $-\text{G-Y}$  ist,

G eine direkte Bindung oder eine Verbindungsgruppe der Formel  $-\text{CH}_2\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CHR-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$ ,  $-\text{CH}(\text{-COOH})\text{CH}_2\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})\text{-}$ ,  $-\text{COR}_1\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CHRCONHC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)\text{-}$  oder eine Mischung davon darstellt,

worin R wie oben definiert ist,

$\text{R}_1$   $-\text{CH=CH-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$  oder  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$  ist und

Y eine Säuregruppe der Formel  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  oder  $-(\text{PO}_3\text{H})_3\text{H}$  oder ein Salz davon darstellt,

oder  $-\text{CONH}_2$  oder  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  oder eine Mischung dieser Gruppen ist,

$\text{R}_2$  einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}_4)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CR}_1\text{-COOR}_4$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2$  darstellt, worin

$\text{R}_4$  einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  darstellt,

$\text{R}_3$  dasselbe wie  $\text{R}_2$  oder Wasserstoff ist und  $\text{R}_1$  wie oben definiert ist.

**[0020]** Bevorzugt sind Verbindungen, wie sie oben beschrieben werden, worin  $\text{Q}_F$  aus 10 bis 40%  $\text{Q}_{F1}$  und 60 bis 90%  $\text{Q}_{F2}$  besteht oder  $\text{Q}_{F3}$  ist,

$\text{R}_F$  gesättigt ist und 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, vollständig fluoriert ist und mindestens eine terminale Perfluormethylgruppe aufweist,

$\text{R}'_F$  gesättigt ist und 5 bis 11 Kohlenstoffatome enthält, vollständig fluoriert ist und mindestens eine terminale Perfluormethylgruppe aufweist,

q+r 2 bis 20 ist,

s 5 bis 80 ist und das Verhältnis von q+r/s 0,05 bis 0,5 beträgt,

t 0 bis 5 ist,

R Wasserstoff ist,

R<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> ist,

R<sub>3</sub> Wasserstoff oder -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> ist,

Y wie in Anspruch 1 definiert ist und

G eine direkte Bindung darstellt oder der Formel -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH(OH)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH(-COOH)CH- oder -COR<sub>1</sub>-, worin R<sub>1</sub> -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ist, genügt.

**[0021]** Besonders bevorzugt sind Verbindungen, wie sie oben beschrieben werden, worin Q<sub>F</sub>, T, R<sub>F</sub>, R<sub>F'</sub>, q, r, s, t, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und G wie oben definiert sind und Y -COOH oder -CONH<sub>2</sub> ist, wobei Verbindungen, in denen Q<sub>F</sub> Q<sub>F1</sub> und Q<sub>F2</sub> ist und aus 10 bis 40% Q<sub>F1</sub> und 60 bis 90% Q<sub>F2</sub> bestehen, T -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- ist und worin G -CH<sub>2</sub>- darstellt und Y -COOH ist, besonders bevorzugt sind.

**[0022]** Ebenso besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin Q<sub>F</sub> Q<sub>F3</sub> darstellt, T eine direkte Bindung ist, G -CH<sub>2</sub>- darstellt und Y -COOH ist.

**[0023]** Ebenso besonders bevorzugt sind Verbindungen, wie sie oben beschrieben sind, worin Q<sub>F</sub>, T, R<sub>F</sub>, R<sub>F'</sub>, q, r, s, t, R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie oben beschrieben sind, G -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- ist und Y -SO<sub>3</sub>H darstellt.

**[0024]** Ebenso besonders bevorzugt sind Verbindungen, wie sie oben beschrieben sind, worin Q<sub>F</sub>, T, R<sub>F</sub>, R<sub>F'</sub>, q, r, s, t, R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie oben beschrieben sind, G -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- darstellt und Y -PO<sub>3</sub>H ist.

**[0025]** Ebenso besonders bevorzugt sind Verbindungen, wie sie oben beschrieben werden, worin Q<sub>F</sub>, T, R<sub>F</sub>, R<sub>F'</sub>, q, r, s, t, R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie oben definiert sind, G eine direkte Bindung darstellt und und Y -(PO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>H, -COOH oder -CH(OH)CH<sub>2</sub>OH ist.

**[0026]** Die neuen Poly-R<sub>F</sub>-(allyloxy/iodpropoxy)polyamine der vorliegenden Erfindung werden erhalten durch zuerst Umsetzen eines Allylglycidylethers mit einem Teil der primären oder sekundären Aminogruppen eines Vorstufen-Polyaminpolymers; die anschließende Umsetzung dieses Polyallyloxy-substituierten Polyamino-Präpolymers mit einer aminoreaktiven organischen oder anorganischen sauren Verbindung oder einer anderen hydrophilen Verbindung und die anschließende Umsetzung des Produkts dieser Reaktion mit einem Perfluoralkyliodid.

**[0027]** Die neuen Poly-R<sub>F</sub>-fluorallyl-substituierten Polyaminosäuren werden erhalten durch Umsetzung eines Polyamins mit einem Perfluoralkylethylidiodid entweder vor oder nach der Umsetzung mit einer aminoreaktiven Säure oder einer anderen hydrophilen Verbindung. Aufgrund der basischen Natur des Reaktionsmediums wird HI eliminiert, und ein Perfluoralkylethylen wird als eine Zwischenstufe gebildet, welche an eine Aminogruppe addiert. Während dieser Reaktion wird ein Äquivalent HF eliminiert; daher enthält die resultierende Perfluoralkylgruppe (= Q<sub>F3</sub>) eine -CF<sub>2</sub>-Einheit weniger als die entsprechenden Q<sub>F1</sub>- und Q<sub>F2</sub>-Gruppen.

**[0028]** Die Reaktion wird in einem hochsiedenden polaren Lösungsmittel, vorzugsweise einem Glykol, wie Ethylen-, Propylen- oder Hexylenglykol, bei Temperaturen von 90-120°C innerhalb einer Zeitdauer von 3 bis 20 Stunden durchgeführt.

**[0029]** Nützliche aminoreaktive saure Verbindungen sind halogenierte Carbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Salze der Formel X'-G-Y, welche unter Eliminierung von X'-H reagieren, worin X' Chlor oder Brom ist und G und Y wie oben definiert sind. Bevorzugte Verbindungen sind Chloressigsäure, Chlorpropionsäure und Chlorsulfonsäure sowie deren Salze. Ebenso geeignet sind Vinyl-ungesättigte Säuren, welche über eine Michael-Additionsreaktion reagieren, wie Acrylsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylamidoglykolsäure. Anhydride, welche unter Amidbildung reagieren, wie Maleinsäure-, Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydride, und Natriummetatrisphosphat sind ebenso nützlich.

**[0030]** Nützliche aminoreaktive nichtionische hydrophile Verbindungen sind Oxirane und Chloracetylamide, wie Glycidol und Chloracetamid.

**[0031]** Die Reaktion des Polyallyloxy-Polyamino-Präpolymers mit einer aminoreaktiven organischen oder anorganischen sauren Verbindung oder einer anderen hydrophilen Verbindung verläuft leicht bei Temperaturen

von 40 bis 75°C. Die Säuren oder Säuresalze können in einem Lösungsmittel oder vorzugsweise unverdünnt zugesetzt werden. Nützliche Lösungsmittel sind Wasser und Alkohole, wie n-Propanol, 2-Propanol und Hexylenglykol.

**[0032]** Bevorzugte Reaktanden sind -Halosäuren und deren Salze, wobei Natriumchloracetat am meisten bevorzugt ist. Ebenso bevorzugt sind  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren, wobei Acrylsäure am meisten bevorzugt ist. Ebenso bevorzugt sind Maleinsäure- und Bernsteinsäureanhydride sowie cyclisches Natriummetatrisphosphat sowie Mischungen von Glycidol und Chloracetamid.

**[0033]** Die Reaktion wird unter entweder wässrigen oder wasserfreien Bedingungen durchgeführt, und die Zugabe von einem Katalysator ist nicht erforderlich.

**[0034]** Diese aminoreaktiven Verbindungen können alleine oder in Kombination miteinander verwendet werden. Alternativ können die aminoreaktiven hydrophilen Verbindungen zu dem Polyamin vor der Zugabe des Allylglycidylethers zugesetzt werden. In diesem Fall wird vorteilhafterweise ein Lösungsmittel verwendet. Wasser ist ein bevorzugtes Lösungsmittel. Der Allylglycidylether wird anschließend zugesetzt, vorzugsweise unverdünnt oder in Lösung unter Verwendung eines Lösungsmittels, wie Propanol.

**[0035]** Das fertige Produkt wird durch Umsetzung eines Perfluoralkyliodids mit dem Präpolymer in Gegenwart eines Initiators freier Radikale, wie eine Azoverbindung oder einem Peroxid, bei geeigneten Initiierungstemperaturen, vorzugsweise bei Temperaturen von zwischen 50 und 80°C, erhalten. Natriummetabisulfit ist vorzugsweise anwesend, um Iod zu Iodid zu reduzieren.

**[0036]** Lösungsmittel können vorliegen; beispielsweise Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylpropylketon, oder Alkohole wie Ethanol, Propanol oder Butanol. Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kann es vor der Verdünnung der Reaktionsmischung mit Wasser abdestilliert werden. Die Reaktion wird typischerweise innerhalb von 4 bis 10 Stunden bei 50 bis 80°C unter ausreichendem Rühren durchgeführt. Die resultierende Produktmischung wird mit ausreichend entionisiertem Wasser zur Einstellung des Feststoffgehalts auf 15 bis 40 Gew.-% und des Fluorgehalts auf 4 bis 10% verdünnt.

**[0037]** Aufgrund der basischen Natur des Reaktionsmediums wird ein Großteil des organischen Iodids während des Verlaufs der Reaktion eliminiert. Das Präpolymer wird daher als eine Mischung mit Iodpropoxy- und Allyloxy-Bindungen an die Perfluoralkyl-Einheiten erhalten. Wenn eine vollständige Eliminierung des organischen Iodids erwünscht ist, ist die Zugabe einer starken anorganischen Base, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder einer starken organischen Base, wie 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU), erforderlich.

**[0038]** Es wurde weiterhin herausgefunden, dass die Addition von  $R_F-I$  an die Allyloxy-Gruppen unter Verwendung von Natriumdithionit bei Temperaturen zwischen 0 und 20°C durchgeführt werden kann. Huang (Chin. J. Chem. 4, 350 und 358, (1990); Macromol Symp. 82, 67, 1994) lehren, dass die Verwendung von einem Äquivalent Dithionit, basierend auf  $R_F-I$ , bei der Addition von  $R_F-I$  an terminal ungesättigte Verbindungen notwendig ist. Es wurde weiterhin unerwarteterweise herausgefunden, dass nur 0,02 bis 0,5 Äquivalente, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Äquivalente ausreichend sind, um im Wesentlichen eine vollständige Addition an die Allyloxy-substituierte Polyaminosäure zu erreichen. Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass weniger Färbung entsteht und mehr organisch gebundenes Iod verbleibt. Zusätzlich kann das Verfahren in höheren wässrigen Verdünnungen durchgeführt werden. Die Durchführung der Addition von  $R_F-I$  an terminale Doppelbindungen in einer wässrigen Lösung, enthaltend 4 bis 40 Gew.-% eines wasserlöslichen Lösungsmittels, wie einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol, ein Amid, wie Dimethylformamid, oder ein Keton, bei 0 bis 40°C in Gegenwart von 0,02 bis 0,5 Äquivalenten, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Äquivalenten, auf der Basis von  $R_F-I$ , Dithionitionen ist folglich ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0039]** Nützliche Polyamin-Ausgangsmaterialien besitzen anzahlmittlere Molekulargewichte im Bereich von ungefähr 200 bis 10.000. Sie sind typischerweise Polyalkylenimine, welche 4 bis 300 primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen in Verhältnissen im Bereich von 1:1:0 bis 1:2:1 enthalten. Bevorzugt sind Polyethylenimine mit Molekulargewichten von 1.000 bis 5.000. Diese Polyamin-Ausgangsmaterialien sind kommerziell erhältlich.

**[0040]** Die folgenden Beispiele verdeutlichen verschiedene Ausführungsformen der Erfindung und sollen nicht als den Umfang der angehängten Ansprüche begrenzend interpretiert werden. In den Beispielen beziehen sich alle Teile auf das Gewicht, solange nichts anderes angegeben ist. Perfluoralkyliodide  $C_nF_{2n+1}-I$  mit  $n = 4$  bis 14 wurden von DuPont unter den Handelsnamen ZONYL<sup>®</sup> TELA-L und ZONYL<sup>®</sup> TELA-N erhalten. Sie

wiesen jeweils die folgenden mittleren Telomer-Verteilungen auf:

ZONYL® TELA-L:  $C_4 = 4\%$  Maximum,  $C_6 = 50 \pm 3\%$ ,  $C_8 = 29 \pm 2\%$ ,  $C_{10} = 11 \pm 2\%$ ,  $C_{12} = 4 \pm 1\%$ ,  $C_{14}$  und höher = 2% Maximum.

ZONYL® TELA-N: jeweils  $C_6 = 6\%$  Maximum,  $C_8 = 50 \pm 3\%$ ,  $C_{10} = 29 \pm 2\%$ ,  $C_{12} = 11 \pm 1\%$ ,  $C_{14}$  und höher = 4% Maximum.

**[0041]** Die entsprechenden Perfluoralkylethyliodide,  $C_nF_{2n+1}-CH_2CH_2I$ , sind erhältlich von DuPont unter dem Produktnamen ZONYL® TELB-L und TELB-N und besitzen im Wesentlichen dieselbe Telomer-Kettenlängen-Verteilung wie TELA-L und -N.

**[0042]** Wenn die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zur Verbesserung der Ölabweisung von Papier verwendet werden, werden sie auf das Papier oder die Pappe als eine externe Beschichtung durch ein jedes konventionelles Verfahren, wie das Aufstreichen oder Aufsprühen, oder in einer Leimpresse in Mengen zur Absetzung von 0,02 bis 0,5% Fluor, bezogen auf das Gewicht des Papiers, aufgetragen. Zusätzlich zu der Fluorchemikalie können jegliche herkömmliche Bindemittel, welche in der Papierindustrie verwendet werden – wie polymere Latexbindemittel, Carboxymethylcellulose und Polyvinylalkohol – und Schlichtemittel, wie ionische und nichtionische Stärken, wie ethoxylierte und oxidierte Stärken, und Wasserschlichtemittel, wie Alkylketten-Dimer (AKD) oder Alkylbernsteinsäureanhydrid (ASA), eingesetzt werden.

**[0043]** In den folgenden Beispielen wurde die externe Schlichte- bzw. Appreturauftragung unter Verwendung des folgenden Verfahrens erreicht: die Produkte wurden auf ein Waterleaf-Rohpapier 34# unter Verwendung einer Werner Mathis Laboraufstreichvorrichtung (Padder) in dem horizontalen Modus aufgetragen. Die Proben wurden mit 2% Penford 280 Stärke als Schlichtemittel und Chel® DPTA 41 (von der Ciba Specialty Chemicals Corp.) als ein Komplexmierungsmittel in einem Standardverfahren aufgetragen. Das Papier wurde 30 Sekunden lang auf jeder Seite bei 100°C unter Verwendung eines photographischen Trockners getrocknet.

**[0044]** Die ölabweisende Eigenschaft einer Oberfläche wird unter Verwendung des TAPPI UM 557 OIL KIT TESTs bestimmt. Dieses Testverfahren besteht aus der Auftragung von zwölf verschiedenen Mischungen aus Rizinusöl/Heptan/Toluol mit einer Oberflächenspannung im Bereich von 34,5 bis 22,0 Dynes/cm. Die Beurteilung bzw. Einstufung basiert auf dem auftretenden Eindringen innerhalb von 15 Sekunden nach der Auftragung; diese Einstufungen verlaufen von 1 (am niedrigsten) bis 12.

**[0045]** Wie in Spalte 2 des US-Patents 5,496,475 angegeben ist, dessen Lehre hierin durch Bezugnahme eingeschlossen ist, werden AFFF- und AR-AFFF-Mittel im Allgemeinen in der Form flüssiger Konzentrate vertrieben. Diese Konzentrate, welche eher komplexe Mischungen sind (siehe Spalte 7, Zeilen 9 bis 36), werden mit Frisch- oder Salzwasser in Verteilungsvorrichtungen verdünnt und auf eine brennende Flüssigkeit als ein Schaum gesprüht.

**[0046]** Die Mittel werden gewöhnlich als sogenannte "3×6-" und "3×3-" AR-AFFF-Konzentrate, wobei der Trend in der Industrie zu Letzterem hingeht, vertrieben, worin die Zahlen die Gewichtsprozentage des in der verdünnten Zubereitung zur Bekämpfung eines einen jeweils nichtpolaren Treibstoff, wie Benzin, und einen polaren Treibstoff einschließenden Feuers enthaltenden Konzentrats anzeigt.

**[0047]** Wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Schaumstabilisator in einem AR-AFFF-Mittel verwendet werden, werden sie zu herkömmlichen AFFF- und AR-AFFF-Zubereitungen zugesetzt. Die Menge des typischerweise in 3×3-AR-AFFF-Mitteln verwendeten Schaumstabilisators liegt im Bereich von 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% der wirksamen Bestandteile. Somit sind von 10 bis 40% des Fluors der fertigen Zubereitung von dem Schaumstabilisator abgeleitet.

**[0048]** Um die Wirksamkeit der neuen Schaumstabilisatoren zu testen, wurde die folgende Grund-AR-AFFF-Zubereitung, welche frei von jeglichem Schaumstabilisator ist, verwendet:

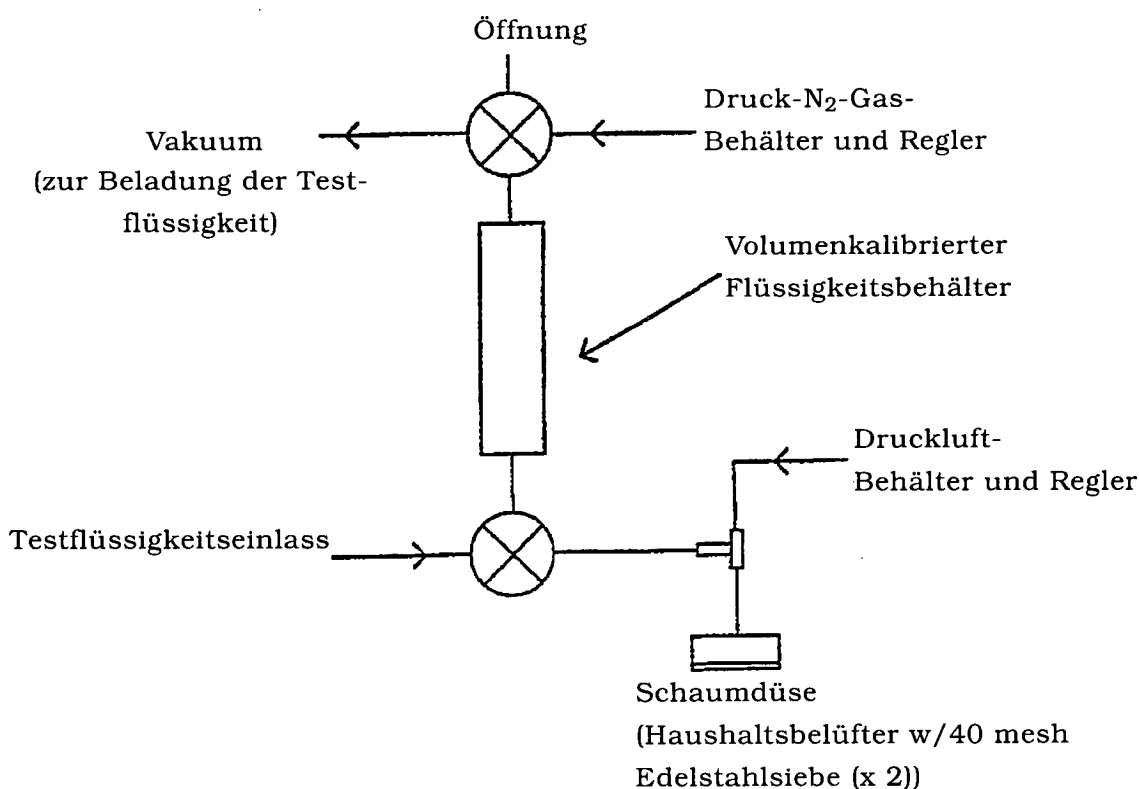
Lodyne® F-102R, von der Ciba Specialty Chemicals	5,6%
Lodyne® F-204R, von der Ciba Specialty Chemicals	2,4%
Mirataine®-H2C-HA von Rhone-Poulenc	16%
Sipex® OLS von Alcolac	1,8%
Triton® X-102 von der Rohm & Haas Comp.	0,8%
Butylcarbitol	10%
Keltrol®BT von der Kelco Comp.	1,5%

**[0049]** Diese Mischung wird in den Beispielen als AR-AFFF-Basis bezeichnet.

**[0050]** Die Messungen des Schaumausdehnungsverhältnisses (Foam Expansion Ratio, FXR) und der Viertelaustrittszeit (Quarter Drain Time, QDT) wurden unter Verwendung des folgenden Verfahrens durchgeführt. Es wurde eine 3%ige Lösung des AR-AFFF in Meer- oder Leitungswasser hergestellt. Die Testlösung wurde durch Vakuum in den kalibrierten Flüssigkeitsbehälter gezogen; siehe **Fig. 1** unten. Das Volumen der Testlösung wurde auf 100 ml eingestellt. Die Testlösung wurde auf 40 psi mit Druckstickstoff gepresst. Druckluft wurde angelegt und auf 33 psi eingestellt. Die Testlösung wurde mit Luft an der Mischöffnung vor dem Schäumen an der Düse gemischt. Das Volumen des Schaums wurde in einen 1.000 ml Messzylinder gemessen. Das Schaumausdehnungsverhältnis des Schaums wurde als das Verhältnis des Gesamtschaumvolumens zu dem Volumen der Originaltestlösung bestimmt. Die Viertelaustrittszeit wurde als die Zeit bestimmt, die es zum Sammeln von 25 ml austretender Flüssigkeit aus dem Schaum benötigt. Jede Testmessung wurde zweimal durchgeführt, und der Mittelwert wurde verzeichnet.

**[0051]** Die Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol wurde unter Verwendung des folgenden Verfahrens gemessen. Eine 3%ige Lösung des AR-AFFF wurde in Meer- oder Leitungswasser hergestellt. Die Testlösung wurde in den kalibrierten Flüssigkeitsbehälter unter Anlegung eines Vakuums gefüllt, siehe **Fig. 1** unten. Das Volumen der Testlösung wurde auf 75 ml eingestellt. Die Testlösung wurde auf 40 psi mit Druckstickstoff gepresst. Druckluft wurde bei 33 psi angelegt. Die Testlösung wurde mit Luft an der Mischöffnung vor dem Schäumen an der Düse gemischt. Es wurden zu einer Glas-Pyrex-Pfanne, 6,5 Inches × 10 Inches, 250 ml 2-Propanol bei 70°C zugegeben. Die Testlösung wurde als Schaum auf das heiße 2-Propanol ausgegeben und bildete einen diese Oberfläche vollständig bedeckenden Überzug. Die Schaumlebensdauer wurde als die Zeit gemessen, die für die Kollabierung bzw. den Zusammenfall von 50% der Schaumoberfläche benötigt wurde. Eine jede Testmessung wurde zweimal durchgeführt, und der Mittelwert wurde verzeichnet.

Figur 1



Analytische Verfahren

**[0052]** Der Fortschritt der Reaktion von Allylglycidylether mit Polyethylenimin wurde mittels Gaschromatographie verfolgt. Man ließ die Reaktion so lange fortschreiten, bis Allylglycidylether nicht länger detektiert werden konnte.

**[0053]** Es wurde ebenso der ZONYL®TELA-L-Verbrauch mittels Gaschromatographie unter Verwendung eines HP 5890 GC mit einem FID-Detektor und einer Supelco SPB-1-Säule, 60 mesh/0,53 mm × 3,0 m, durchgeführt.

**[0054]** Die Bestimmung von ionischem Chlorid und Iodid wurde durch Titration wie nachstehend beschrieben durchgeführt:

Ausstattung: Brinkmann-Auto-Titrator, Model E436; Fisher Ag/AgCl-Referenzelektrode; Fisher Silver Billet Indicating Electrode; Aldrich Standard AgCl.

**[0055]** Verfahren: 1) Es werden ungefähr 0,2 g Probe für Chlorid oder 1,0 g für Iodid in einem 200 ml-Becher eingewogen und mit 150 ml Wasser verdünnt und 1 ml Eisessig zugesetzt. 2) Es wird mit 0,1023 M AgNO<sub>3</sub> bei 750 mv und einer Geschwindigkeit von "2" titriert.

Berechnung:

$$\% \text{ Umsatz (auf der Basis von Cl}^-) = \frac{\text{ml x M x (Gesamt-Rxn-Masse) x 100\%}}{(\text{g Probe}) (\text{mmol Chloressigsäure})}$$

$$\% \text{ Umsatz (auf der Basis von I}^-) = \frac{\text{ml x M x (Gesamt-Rxn-Masse) x 100\%}}{(\text{g Probe}) (\text{mmol R}_F\text{I})}$$

### 1. Beispiel 1

Synthese von Poly(N-2-hydroxy-4-oxa-6,7-enheptyl)polyethylenimin (= Polyallyloxy-PEI)

**[0056]** Es werden 100,0 g (83,3 mmol) Polyethylenimin, Mn 1200 (Epomin® SP-012 von Nippon Shokubai Co.) und 25,0 g entionisiertes Wasser in einen Rundbodenkolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestattet ist, gegeben. Diese Mischung wird unter Rühren erwärmt. Sobald eine Temperatur von 65°C erreicht wird, werden 28,5 g (250 mmol) Allylglycidylether innerhalb einer Zeitdauer von einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Der Verbrauch von Allylglycidylether wird mittels Gaschromatographie verfolgt. Typischerweise wird dieses Produkt nicht isoliert, sondern direkt in dem nächsten Schritt verwendet.

B: Synthese von Poly-N-2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod-]-7-R<sub>F</sub>-heptyl-N-carboxymethylen-poly(ethylenimin) (= Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure)

**[0057]** Es werden 15,0 g (24,4 mmol) des Präpolymers aus Beispiel 1A in einen Rundbodenkolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestattet ist, gegeben und erwärmt. Sobald die Temperatur 40°C erreicht, werden 18,0 g (154 mmol) Chloressigsäure-Natriumsalz und 5,0 g entionisiertes Wasser zu dem Kolben zugegeben. Es wird ein Temperaturanstieg von 40°C auf 100°C beobachtet. Wenn der Temperaturanstieg abnimmt, wird die Reaktionsmischung bei 75°C drei Stunden lang unter Rühren gehalten. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird durch Chloridtitration mit Silbernitrat bestimmt. Die Temperatur wird anschließend auf 80°C erhöht, und 12,78 g (22,0 mmol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-N) und 0,46 g (2,4 mmol) Natriummetabisulfit werden zusammen mit 0,19 g (1 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugegeben. Nach einer Stunde werden 3, 5 g entionisiertes Wasser zur Verminderung der Viskosität der Mischung zugesetzt. Das Rühren wird fünf Stunden lang bei 80°C fortgesetzt. Nach fünf Stunden wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und Wasser wird zum Einstellen des Feststoffgehalts auf 28 Gew.-% und 5,0% F zugesetzt. Der Umsatz von R<sub>F</sub>-Iodid beträgt gemäß gaschromatographischer Bestimmung 95%.

### 2. Beispiele 2 und 3

**[0058]** Die Produkte werden dem Verfahren des Beispiel 1 folgend mit den Verhältnissen von Natriumchloracetat und Perfluoralkyliodid, wie sie in Tabelle 1 angegeben sind, synthetisiert.

### 3. Beispiel 4

A: Synthese von Polyallyloxy-PEI

**[0059]** Es werden 100,0 g (83,3 mmol) Polyethylenimin, Mn 1200 (Epomin® SP-012 von der Aceto Corporation) und 25,0 g entionisiertes Wasser in einen Rundbodenkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator, gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung steigt auf 65°C, und 19,0 g (167 mmol) Allylglycidylether werden innerhalb ungefähr einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist der Umsatz von Allylglycidylether vollständig, wie es mittels Gaschromatographie verfolgt wird. Dieses Produkt wird nicht isoliert, sondern direkt in

dem nächsten Schritt verwendet.

#### B: Synthese von Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure

**[0060]** Es werden 15,0 g (17,4 mmol) des Präpolymers aus Beispiel 4A in einen Rundbodenkolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestattet ist, gegeben. Zu diesem Rundbodenkolben werden 20,2 g (174 mmol) Chloressigsäure-Natriumsalz und 5,0 g entionisiertes Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Am Ende der drei Stunden werden 9,09 g (15,6 mmol) ZONYL TELA-N zu der Reaktionsmischung zusammen mit 0,33 g (1,7 mmol) Natriummetabisulfit und 0,13 g (0,69 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Nach fünf Stunden wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und Wasser wird zum Einstellen des Feststoffgehalts auf 27 Gew.-% und 3,5% F zugesetzt. Der Umsatz an R<sub>F</sub>-Iodid, bestimmt mittels Gaschromatographie, beträgt 95%.

#### Beispiele 5 und 6

**[0061]** Die Produkte werden dem Verfahren des Beispiels 4 folgend unter Verwendung der Verhältnisse von Natriumchloracetat und Perfluoralkyliodid, wie sie in Tabelle 1 angegeben sind, synthetisiert.

#### Beispiel 7

##### A: Synthese von Polyallyloxy-PEI

**[0062]** Es werden 100,0 g (83,3 mmol) Polyethylenimin, Mn 1200 (Epomin® SP-012 von der Aceto Corporation) und 20,0 g entionisiertes Wasser in einen Rundbodenkolben, ausgestattet mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator, gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 65°C erhöht, und 9,51 g (83,3 mmol) Allylglycidylether werden innerhalb einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist der Umsatz von Allylglycidylether vollständig, wie es mittels Gaschromatographie verfolgt wird. Dieses Produkt wird nicht isoliert, sondern direkt in dem nächsten Schritt verwendet.

##### B: Synthese von Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure

**[0063]** Es werden 15,0 g (9,6 mmol) des Präpolymers aus Beispiel 5A in einen Rundbodenkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator, gegeben. Zu diesem Rundbodenkolben werden 11,2 g (96 mmol) Chloressigsäure-Natriumsalz und 5,0 g entionisiertes Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dem Rundbodenkolben werden 5,05 g (8,68 mmol) ZONYL TELA-N zusammen mit 0,18 g (0,9 mmol) Natriummetabisulfit und 0,1 g (0,53 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Nach fünf Stunden wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und Wasser wird zum Einstellen des Feststoffgehalts auf 34 Gew.-% und auf 3,6% F zugesetzt. Der Umsatz von R-Iodid, bestimmt mittels Gaschromatographie, beträgt 94%.

#### Beispiele 8

##### A: Synthese von Polyallyloxy-PEI

**[0064]** Es werden 20,0 g (5 mmol) einer 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polyethylenimin mit Mn 2000 von Aldrich in einen Rundbodenkolben, ausgestattet mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator, gegeben. Die Temperatur wird auf 65°C erhöht, und 2,85 g (25 mmol) Allylglycidylether werden innerhalb einer Zeitdauer von einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist der Umsatz an Allylglycidylether vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird. Dieses Produkt wird nicht isoliert, sondern direkt in dem nächsten Schritt verwendet.

##### B: Synthese von Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure

**[0065]** Es werden 13,4 g (11,1 mmol) des Präpolymers aus Beispiel 8A in einen Rundbodenkolben, ausgestattet mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator, gegeben. Dazu werden 3,22 g (27,6 mmol) Chloressigsäure-Natriumsalz zugesetzt, und die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Anschließend werden 5,1 g (10 mmol) ZONYL TELA-L zusammen mit 0,21 g (1,1 mmol)

Natriummetabisulfit und 0,09 g (0,45 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Nach fünf Stunden wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und 100 g Wasser werden zum Einstellen des Feststoffgehalts auf 20 Gew.-% und 4,2% F zugesetzt. Der Umsatz an R<sub>F</sub>-Iodid, bestimmt mittels Gaschromatographie, beträgt 96%.

#### Beispiel 9

**[0066]** Ein Produkt wird dem Verfahren des Beispiels 8 folgend unter Verwendung von ZONYL TELA-N mit den R<sub>F</sub>-Verteilungen, wie sie anstelle von ZONYL TELA-L gegeben sind, synthetisiert.

#### Beispiele 10

##### A: Synthese von Polyallyloxy-PEI

**[0067]** Es werden 60,0 g (85,7 mmol) Polyethylenimin, Mn 700 von der Aldrich Chemicals und 15 g entionisiertes Wasser in einen Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator versehen ist, gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 65°C erhöht, und 19,56 g (171 mmol) Allylglycidylether werden innerhalb einer Zeitdauer von einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist der Umsatz von Allylglycidylether vollständig, wie dies mittels Gaschromatographie verfolgt wird. Dieses Produkt wird nicht isoliert, sondern direkt in dem nächsten Schritt verwendet.

##### B: Synthese von Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure

**[0068]** Es werden 30 g (54,4 mmol) des Präpolymers aus Beispiel 10A in einen Rundbodenkolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator versehen ist, gegeben. Dazu werden 25,3 g (218 mmol) Chloressigsäure-Natriumsalz und 9,5 g entionisiertes Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Anschließend werden 7,7 g (13 mmol) ZONYL TELA-N zusammen mit 0,28 g (1,5 mmol) Natriummetabisulfit und 0,11 g (0,59 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Nach fünf Stunden wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und Wasser wird zum Einstellen des Feststoffgehalts auf 24 Gew.-% und auf 5,1% F zugegeben. Der Umsatz an R<sub>F</sub>-Iodid, bestimmt mittels Gaschromatographie, beträgt 95%.

#### Beispiel 11

##### A: Synthese von Poly(allyloxy-PEI)

**[0069]** Es werden 50,0 g (0,04166 mol) Epomin<sup>®</sup> SP-012 (Polyethylenimin mit Mn 1200 von der Aceto Corporation) und 12,5 g entionisiertes Wasser in einen Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator versehen ist, gegeben. Sobald eine Temperatur von 65°C erreicht worden ist, werden 23,77 g (0,2083 mol) Allylglycidylether innerhalb einer Zeitdauer von ungefähr einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird.

##### B: Synthese von Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure

**[0070]** Es werden 25,0 g (0,06036 mol, auf der Basis eines Doppelbindungs-Äquivalents) des Produkts aus Beispiel 11A und 28,7 g (0,2414 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz zu einem Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator versehen ist, gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 31,61 g (0,0543 mol) (ZONYL TELA-N von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 1,15 g (6,034 mmol) Natriummetabisulfit und 0,46 g (0,241 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit ist die Reaktion vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird. Die Reaktionsmischung wird mit 100 g entionisiertem Wasser unter Erhalt eines Produkts mit einem Feststoffgehalt von 39,6% und 9,1% F verdünnt.

## Beispiel 12

## A: Synthese von Polyallyloxy-PEI

**[0071]** Es werden 100,0 g (0,025 mol) Lupasol® G-35 (50% Polyethylenimin mit Mn 1800 von der BASF) in einen Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestattet ist, gegeben. Sobald die Temperatur von 65°C erreicht worden ist, werden 14,3 g (0,125 mol) Allylglycidylether innerhalb einer Zeitdauer von ungefähr einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird.

B: Synthese von Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure

**[0072]** Es werden 41,6 g (0,037343 mol) des Produkts aus Beispiel 12A und 17,75 g (0,149 mol) Chloressigsäure, Natriumsalz in einen Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestattet ist, gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 19,56 g (0,0336 mol) (ZONYL TELA-N von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,71 g (3,73 mmol) Natriummetabisulfit und 0,229 g (1,49 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 150 g entionisiertem Wasser unter Erhalt eines Produkts mit einem Feststoffgehalt von 26,7% mit 5,1% F verdünnt.

## Beispiel 13

## A: Synthese von Polyallyloxy-PEI

**[0073]** Es werden 65,0 g (0,0361 mol) Lupasol® PR-8515 (Polyethylenimin mit Mn 1800 von der BASF) und 4,0 g entionisiertes Wasser in einen Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator versehen ist, gegeben. Die Mischung wird auf 65°C erwärmt, und 18,54 g (0,1625 mol) Allylglycidylether werden innerhalb einer Zeitdauer von ungefähr einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird.

B: Synthese von Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure

**[0074]** Es werden 15,5 g (0,02877 mol) des Produkts aus Beispiel 13A und 23,46 g (0,2013 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz in einen Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestattet ist, zusammen mit 8,2 g entionisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 13,0 g (0,02589 mol) (ZONYL TELA-L von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,55 g (2,88 mmol) Natriummetabisulfit und 0,22 g (1,15 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 1,0 g 1-Propanol zugesetzt. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit ist die Reaktion vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird. Die Reaktionsmischung wird mit 70 g entionisiertem Wasser unter Erhalt eines Produkts mit 28,6% Feststoffen mit 5,68% F verdünnt.

## Beispiel 14

Synthese einer C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-(Allyloxy/Iodpropl-substituierten Polyaminopolysäure

## A: Synthese von Polyallyloxy-PEI

**[0075]** Es werden 100 g (0,0833 mol) Polyethylenimin mit Mn 1200 (Lupasol® G-20 von der BASF) und 7,0 g entionisiertes Wasser in einen Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator versehen ist, gegeben. Sobald eine Temperatur von 65°C erreicht wird, werden 38,03 g (0,333 mol) Allylglycidylether innerhalb einer Zeitdauer von ungefähr einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird.

B: Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-perfluorhexylheptyl-N-carboxymethyl-poly(ethylenimin))

**[0076]** Es werden 24,6 g (0,0565 mol) des Produkts aus Beispiel 14A und 34,57 g (0,2968 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz zu einem Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestattet ist, zusammen mit 12,0 g entionisiertem Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 22,69 g (0,051 mol) Perfluorhexyliodid zu der Mischung zusammen mit 1,07 g (5,65 mmol) Natriummetabisulfit und 0,43 g (2,26 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 2,0 g 1-Propanol zugesetzt. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Umsetzung mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 65,0 g entionisiertem Wasser und 5,0 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 49,0% Feststoffen mit 7,5% F verdünnt.

**[0077]** Die Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 14 sind nachstehend zusammengefasst.

4. Tabelle 1

Bsp. Nr.	Polyamin			Reaktand äq.			Verhältnis von 3°N/2°N/RF/-COOH in dem Produkt	% gebundenes Iod (Q = Q1)	
	MW <sup>1</sup>	N äq. <sup>2</sup>			AGE	R <sub>FI</sub>			COOH
		1°	2°	3° <sup>2</sup>					
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 <sup>4</sup>	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 <sup>4</sup>	32	11/6/4,5/32	76
14	1200	7	14	7	4	3,6 <sup>5</sup>	32	7/3/3,6/21,0	85

<sup>1</sup> Anzahlmittleres Molekulargewicht

<sup>2</sup> Bestimmte primäre, sekundäre und tertiäre Amine

<sup>3</sup> Bestimmter Gesamtrest-Amingehalt

<sup>4</sup> ZONYL TELA-L

<sup>5</sup> Perfluorhexyliodid

## 5. Beispiel 15

Leitungsfähigkeit von Schaumstabilisatoren mit Meerwasser (0,8% F in der Zubereitung)

**[0078]** Die Wirksamkeit der Verbindungen als Schaumstabilisatoren wurde durch Herstellung eines AR-AFFF-Konzentrats durch Mischen der vorstehend erwähnten AR-AFFF-Basiszubereitung mit einem Anteil von 0,6% F mit den Schaumstabilisatoren der Beispiele 1 bis 14 in einem Anteil von 0,2% F bestimmt. Das Schaumausdehnungsverhältnis, die Viertelaustrittszeit und die Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol wurden unter Verwendung einer Vormischung, welche 3% des Konzentrats in Meerwasser enthielt, bestimmt. Eine AR-AFFF-Basisprobe ohne zugesetzten Schaumstabilisator wurde als Kontrolle (Beispiel 15p) verwendet. Mehrere Beispiele (1, 4, 8, 10, 11 und 13) zeigten eine ausgezeichnete Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol (> 30 Minuten).

Tabelle 2

<b>Beispiel</b>	<b>Verbindung des Beispiels Nr.</b>	<b>Schaum- ausdehnungs- verhältnis</b>	<b>Viertelaustritts- zeit (Min.)</b>	<b>Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol (Min.)</b>
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	Kontrolle	7,0	9:30	0:38

## 5. Beispiel 16

**[0079]** Proben von Polyperfluoralkyl-substituierten Poly(aminsäuren) (Beispiele 1, 6, 7 und 9) wurden als externe Papierschichten unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Leimpressauftragung beurteilt. Die Oil-Kit-Zahlen wurden bei den angewendeten Fluoranteilen verzeichnet.

Tabelle 3

Beispiel	Verbindung des Beispiels Nr.	%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

## 6. Beispiel 17

Synthese einer Poly-R<sub>F</sub>-substituierten Poly(aminsulfonsäure)

## A: Synthese von Polyallyloxy-PEI

**[0080]** Es werden 404,8 g (0,337 mol) Polyethylenimin mit Mn 1200 (Lupasol® G-20 von der BASF) und 26,68 g entionisiertes Wasser in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben gegeben. Sobald die Temperatur von 65°C erreicht wird, werden 115,47 g (1,012 mol) Allylglycidylether innerhalb einer Zeitdauer von ungefähr einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang bei 65°C gerührt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird.

B: Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-R<sub>F</sub>-heptyll-N-(2-hydroxy-3-sulfonsäurepropyl)poly(ethylenimin)

**[0081]** Es werden 16,6 g (0,03071 mol) des Produkts aus Beispiel 17A und 40,2 g (0,1944 mol) 3-Chlor-2-hydroxy-1-propansulfonsäure-Natriumsalz in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben zusammen mit 12,0 g entionisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 14,0 g (0,0276 mol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,58 g (3,07 mmol) Natriummetabisulfit und 0,24 g (1,23 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit 25 g entionisiertem Wasser und 3,25 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 59,6% Feststoffen verdünnt.

## 7. Beispiel 18

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-perfluorhexylheptyl)-N-carboxymethyl-N-amidomethylpoly(ethylenimin)

**[0082]** Es werden 12,1 g (0,02239 mol) des Produkts aus Beispiel 17A und 8,68 g (0,07455 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz und 6,97 g (0,07455) 2-Chloracetamid in einen Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestattet ist, zusammen mit 3,0 g entionisiertem Wasser und 2,1 g (0,027 mol) 50%-igem Natriumhydroxid zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 8,99 g (0,0201 mol) Perfluorhexyliodid zu der Mischung zusammen mit 0,48 g (2,01 mmol) Natriummetabisulfit, 0,17 g (0,896 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 1,3 g 1-Propanol gegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit ist die Reaktion vollständig, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird. Die Reaktionsmischung wird mit 20,5 g entionisiertem Wasser und 1,98 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 56,9% Feststoffen mit 7,5% F verdünnt.

## 8. Beispiel 19

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-perfluorhexylheptyl)-N-carboxymethyl-N-amidomethylpoly(ethylenimin)

**[0083]** Es werden 11,9 g (0,022 mol) des Produkts aus Beispiel 17A, 12,8 g (0,110 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz und 3,49 g (0,0365 mol) 2-Chloracetamid in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben zusammen mit 4,0 g entionisiertem Wasser und 1,0 g (0,0125 mol) 50%-igem Natriumhydroxid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 8,84 g (0,0198 mol) Perfluorhexyliodid (von der Hoechst AG) zu der Mischung zusammen mit 0,42 g (2,2 mmol) Natriummetabisulfit, 0,17 g (0,88 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 1,5 g 1-Propanol zugesetzt. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion durch Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 19,0 g entionisiertem Wasser und 1,95 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 52,9% Feststoffen mit 7,5% F verdünnt.

## 9. Beispiel 20

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-perfluorhexylheptyl)-N-carboxymethyl-N-amidomethyl-N-(2-hydroxy-3-trimethylammoniumpropyl)poly(ethylenimin)

**[0084]** Es werden 11,1 g (0,0205 mol) des Produkts aus Beispiel 17A, 7,32 g Glycidyltrimethylammoniumchlorid (Quab 151 von der Degussa), 7,97 g (0,0685 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz und 3,2 g (0,0342 mol) 2-Chloracetamid in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator versehenen Kolben zusammen mit 3,0 g entionisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 8,23 g (0,01845 mol) Perfluorhexyliodid zu der Mischung zusammen mit 0,39 g (2,05 mmol) Natriummetabisulfit, 0,17 g (0,82 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 0,6 g 1-Propanol gegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 18,1 g entionisiertem Wasser und 1,86 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 56,6% Feststoffen mit 7,3% F verdünnt.

## Beispiel 21

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-perfluorhexylheptyl)-N-carboxymethyl-N-triphosphatpoly(ethylenimin)

**[0085]** Es werden 15,6 g (0,02889 mol) des Produkts aus Beispiel 17A, 14,65 g (0,0479 mol) Natriumtrimetaphosphat und 16,8 g (0,144 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz zu einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben zusammen mit 7,0 g entionisiertem Wasser gegeben.

**[0086]** Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 13,2 g (0,02597 mol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,55 g (2,89 mmol) Natriummetabisulfit, 0,22 g (1,1 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 1,5 g 1-Propanol gegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 34,78 g entionisiertem Wasser und 3,2 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 55,9% Feststoffen mit 7,1% F verdünnt.

## 10. Beispiel 22

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-R<sub>F</sub>-heptyl)-N-carboxymethyl-N-triphosphatpoly(ethylenimin)

**[0087]** Es werden 16,0 g (0,0296 mol) des Produkts aus Beispiel 17A, 30,18 g (0,0987 mol) Natriumtrimetaphosphat von Monsanto und 11,48 g (0,0987 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben zusammen mit 8,0 g entionisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 13,55 g (0,0266 mol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,56 g (2,96 mmol) Natriummetabisulfit, 0,23 g (1,1 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 1,5 g 1-Propanol

gegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 24,7 g entionisiertem Wasser und 3,28 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 65,0% Feststoffen mit 7,18% F verdünnt.

## 11. Beispiel 23

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-R<sub>F</sub>-heptyl)-N-carbomethyl-N-2,3-dihydroxypropyl-poly(ethylenimin)

**[0088]** Es werden 20,6 g (0,0381 mol) des Produkts aus Beispiel 17A, 9,81 g (0,127 mol) Glycidol und 15,1 g (0,127 mol) Chloressigsäure-Natriumsalz in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben zusammen mit 7,0 g entionisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 17,4 g (0,0349 mol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,72 g (3,81 mmol) Natriummetabisulfit und 0,29 g (1,524 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 56,1 g entionisiertem Wasser und 3,9 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 47,9% Feststoffen mit 7,7% F verdünnt.

## Beispiel 24

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-R<sub>F</sub>-heptyl)-N-amidomethylen-N-triphosphatpoly(ethylenimin)

**[0089]** Es werden 16,2 g (0,03 mol) des Produkts aus Beispiel 17A, 29,0 g (0,0949 mol) Natriumtrimetaphosphat von Monsanto und 8,9 g (0,0949 mol) 2-Chloracetamid in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben zusammen mit 7,0 g entionisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 13,7 g (0,027 mol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,57 g (2,99 mmol) Natriummetabisulfit, 0,23 g (1,12 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 2,0 g 1-Propanol zugegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 26,97 g entionisiertem Wasser und 3,26 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 58,98% Feststoffen mit 6,98% F verdünnt.

## 12. Beispiel 25

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-R<sub>F</sub>-heptyl)-N-amidomethyl-poly(ethylenimin)

**[0090]** Es werden 15,1 g (0,0279 mol) des Produkts aus Beispiel 17A und 16,5 g (0,177 mol) 2-Chloracetamid in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben zusammen mit 6,0 g entionisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 12,8 g (0,0251 mol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,53 g (2,79 mmol) Natriummetabisulfit, 0,21 g (1,1 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 1,9 g 1-Propanol zugegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 45,4 g entionisiertem Wasser und 3,0 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 43,7% Feststoffen mit 7,3% F verdünnt.

## 13. Beispiel 26

Synthese von Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-R<sub>F</sub>-heptyl)-N-amidomethylen-N-2,3-dihydroxypropyl-poly(ethylenimin)

**[0091]** Es werden 12,7 g (0,02349 mol) des Produkts aus Beispiel 17A, 5,74 g (0,0744 mol) Glycidol und 6,96 g (0,0744 mol) 2-Chloracetamid in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Kolben zusammen mit 3,0 g entionisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit werden 10,7 g (0,021 mol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L von DuPont) zu der Mischung zusammen mit 0,47 g (2,35 mmol) Natriummetabisulfit, 0,23 g (1,12

mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 1,2 g 1-Propanol zugegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C fünf Stunden lang gerührt. Zu dieser Zeit wird die Reaktion mittels Gaschromatographie als vollständig bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit 41,8 g entionisiertem Wasser und 2,55 g Tripropylenglykolmonomethylether unter Erhalt eines Produkts mit 28,8% Feststoffen mit 7,3% F verdünnt.

#### 14. Beispiel 17

Synthese einer Poly-R<sub>F</sub>-poly(aminosulfonsäure) Poly-N-(2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-R<sub>F</sub>-heptyl)-N-ethylsulfonsäure-poly(ethylenimin)

Beispiel 1: A Reaktion von Polyethylenimin und Vinylsulfonsäure-Natriumsalz

**[0092]** In einen Rundbodenkolben werden 10 g (7,7 mmol) Polyethylenimin (Luposol® G-20, wasserfrei, Mn=1200 von der BASF) zusammen mit 49,9 g (92,4 mmol) Vinylsulfonsäure-Natriumsalz (50%ige wässrige Lösung) gegeben. Diese Mischung wird 12 Stunden lang bei 80°C gerührt. Nach 12 Stunden wird das Wasser mittels Vakuum entfernt, wobei eine Ausbeute von 33,2 g (95%) erhalten wird.

Beispiel 2: B Umsetzung von AGE mit Polyethylenimin-Vinylsulfonsäure-Natriumsalz-Addukt

**[0093]** Eine wässrige Lösung von 9,0 g (3,8 mmol) des Polyethylenimin-Vinylsulfonsäure-Natriumsalz-Addukts 27A, gelöst in 5,3 g entionisiertem Wasser, wird auf 55°C erwärmt. Zu dieser Lösung werden 0,86 g (7,6 mmol) AGE (Allylglycidylether) tropfenweise unter Verwendung eines Tropftrichters gegeben. Das Erwärmen wird solange fortgesetzt, bis sämtliches AGE verbraucht ist. Der Umsatz von AGE wird mittels Gaschromatographie verfolgt. Die Produktlösung wird in einer Ausbeute von 14,9 (98%) erhalten.

C Umsetzung des Polyallyloxypolyethylenimin-Polyvinylsulfonsäuresalzes mit Perfluoralkyliodid

**[0094]** Eine Mischung von 14,9 g (7,4 mmol) Polyallyloxypolyethylenimin-Polyvinylsulfonsäurenatriumsalz aus Schritt B, 4,25 g (7,2 mmol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L) und 0,75 g n-Propanol werden unter Rühren auf 85°C erwärmt. Gleichzeitig werden 0,14 g (0,74 mmol) Natriummetabisulfit und 57 mg (0,3 mmol) VAZO® 67 zugesetzt. Diese Mischung wird erwärmt und über Nacht bei 85°C gerührt. Nach dem Rühren über Nacht wird die Reaktionsmischung mit 10 ml Wasser verdünnt. Die Ausbeute beträgt 29,1 g (97%).

#### 15. Beispiel 28

Synthese von Poly-N-2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en- und -6-iod]-7-R<sub>F</sub>-heptyl-N-carboethylpoly(ethylenimin)

A. Umsetzung von Polyethylenimin mit Acrylsäure

**[0095]** In einen Reaktor, welcher 13,0 g (10 mmol) Polyethylenimin (PEI; MW = 1200) und 14,0 g entionisiertes Wasser enthält, werden 8,6 g (119 mmol) Acrylsäure unter Rühren bei 40°C zugegeben. Die Mischung wird auf 75°C erwärmt und dort 14 Stunden lang gehalten, wobei eine gelbe dickflüssige Lösung erhalten wird. Mittels Gaschromatographie wird die Abwesenheit von Acrylsäure bestätigt. Der Umsatz zum Produkt beträgt 91%. Die Struktur des PEI-Acrylsäure-Addukts wird mittels <sup>1</sup>H NMR (500 mhz, CD<sub>3</sub>OD) bestätigt: 6 = 3,77, -CH<sub>2</sub>COO-, 2H), 2,40 (t, -NR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-, 2H), 2,6-3,1 (bm, -NR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>-, 4H).

B. Umsetzung des PEI-Acrylsäure-Addukts mit Allylglycidylether

**[0096]** Zu einem Reaktionskolben, welcher eine Mischung von 6,3 g (78,5 mmol) 50-%igem Natriumhydroxid und 23,3 g (6,54 mmol) des PEI-Acrylsäure-Addukts aus Schritt A enthält, erwärmt auf 65°C, werden mittels einer Spritze 2,2 g (19,6 mmol) Allylglycidylether (AGE) zugesetzt. Nach 4,5 Stunden zeigt die GC-Analyse auf einer 30 m × 0,53 mm SPB-5-Polysiloxansäule nur Spuren des restlichen Epoxids. Die Struktur des PEI-Acrylsäure-Allylglycidylether-Addukts wird mittels <sup>1</sup>H NMR verifiziert.

C. Umsetzung des PEI-Acrylsäure-AGE-Addukts mit R<sub>F</sub>-Iodid

**[0097]** Zu einem Reaktionskolben, welcher 10,2 g (20,8 mmol) PEI-Acrylsäure-Allylglycidylether-Addukt aus Schritt B enthält, werden 0,1 g (0,654 mmol) Natriummetabisulfit, 0,05 g (0,26 mmol) 2,2'-Azobis-(2-methylbutyronitril) (DuPont's VAZO-67), 1,5 g n-Propanol und 10,2 g (20,8 mmol) Perfluoralkyliodid (DuPont's ZONYL TELA-L) mit einer homologen Verteilung von 47,0% C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I, 37,2% C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>I, 11,8% C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>I, 3,0% C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>I, 0,8%

$C_{14}F_{29}I$  und 0,2%  $C_{16}F_{33}I$  gegeben. Die Mischung wird auf 77 bis 80°C erwärmt, und nach zwei Stunden erfolgt eine weitere Zugabe von Natriummetabisulfit und VAZO-67 (jeweils 0,1 g und 0,05 g). Nach vier zusätzlichen Stunden sind 2,7 Gew.-% des Perfluoralkyliodids auf der Basis der Gaschromatographie unumgesetzt. Es werden 39,7 g entionisiertes Wasser zu dem Produkt unter Erhalt einer klaren, leicht bernsteinfarbenen Flüssigkeit (80,0 g; 95% Ausbeute) mit einem pH von 9 zugesetzt.

[0098] Die Zusammensetzungen der Beispiele 17 bis 28 sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Bsp. Nr.	Polyamin-Reaktand MWn			Reaktanden-äquivalente			Verhältnis von $3^{\circ}N/2^{\circ}N^3/RF/HY$ in dem Produkt	% gebundenes Iod $QF=QF1$
	N äq. $1^{\circ}/2^{\circ}/3^{\circ}2$	AGE	R <sub>F</sub> I	Hydrophil=HY				
17	7	14	7	3	2,7 <sup>4</sup>	HPS 19	7/6/2,7/19	59
18	7	14	7	3	2,7 <sup>5</sup>	CAC 10+CA 10	7/5/2,7/20	69
19	7	14	7	3	2,7 <sup>5</sup>	CAC 15+CA 5	7/5/2,7/20	76
20	7	14	7	3	2,7 <sup>5</sup>	QUAB 5+CAC 10+CA5	7/5/2,7/20	75
21	7	14	7	3	2,7 <sup>4</sup>	TMP 5+CAC 15	7/5/2,7/20	50
22	7	14	7	3	2,7 <sup>4</sup>	TMP 10+CAC 10	7/5/2,7/20	14
23	7	14	7	3	2,7 <sup>4</sup>	GLY 10+CAC 10	7/5/2,7/20	21
24	7	14	7	3	2,7 <sup>4</sup>	TMP 10+CA 10	7/5/2,7/20	21
25	7	14	7	3	2,7 <sup>4</sup>	CA 19	7/6/2,7/19	n. best.
26	7	14	7	3	2,7 <sup>4</sup>	GLY 10+ACA 10	7/5/2,7/20	27
27	7	14	7	2,0	1,9 <sup>4</sup>	VSA 12	7/19/1,9/12	n. best.
28	7	14	7	3	2,7	AA 12	7/18/2,7/12	n. best.

- (1)<sup>1</sup> Anzahlmittleres Molekulargewicht  
<sup>2</sup> Bestimmtes Verhältnis von primären, sekundären und tertiären Aminogruppen  
<sup>3</sup> Bestimmter Gesamtrestgehalt an sekundärem Amin  
<sup>4</sup> ZONYL TELA-L  
<sup>5</sup> Perfluorhexyliodid  
HPS = 3-Chlor-2-hydroxy-1-propansulfonsäure  
CA = 2-Chloracetamid  
CAC = Natriumchloracetat  
QUAB = Glycidyltrimethylammoniumchlorid (Quab 151)  
TMP = Natriumtrimetaphosphat  
GLY = Glycidol  
VSA = Vinylsulfonsäure  
AA = Acrylsäure

## (2) Beispiel 29

Leistungsfähigkeit der Schaumstabilisatoren mit Meerwasser (0,8% F in der Zubereitung)

**[0099]** Die Wirksamkeit der Verbindungen als Schaumstabilisatoren wurde durch Herstellung eines AR-AFFF-Konzentrats durch Mischen der vorstehend erwähnten AR-AFFF-Basiszubereitung mit einem Anteil von 0,6% F mit den Schaumstabilisatoren der Beispiele 17 bis 28 in einem Anteil von 0,2% F bestimmt. Das Schaumausdehnungsverhältnis, die Viertelaustrittszeit und die Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol und Aceton wurden unter Verwendung einer 3%-igen Vormischung in Salzwasser bestimmt. Ein kommerzieller Schaumstabilisator, DYNAX 5011 (Dynax Corp., Elmsford, NY), und eine AR-AFFF-Basisprobe ohne zugesetzten Schaumstabilisator wurden als Kontrolle (Beispiele 29i und 29p) verwendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

16. Tabelle 5

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Schaumstabilisator Bsp. Nr.</b>	<b>Schaumausdehnungsverhältnis</b>	<b>Viertelaustrittszeit (Min.)</b>	<b>Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol (Min.)</b>	<b>Schaumlebensdauer auf heißem Aceton (Min.)</b>
29a	16	7,7	10:26	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. best.
29h	28	6,7	12:20	15:00	n. best.
29i	DYNAX 5011	7,5	10:32	26:00	50
29p	KEINEN	7,0	9:30	0:38	3:00

17. Beispiel 30

Leistungsfähigkeit der Schaumstabilisatoren mit Leitungswasser (0,8% F in der Zubereitung)

**[0100]** Die Wirksamkeit der Verbindungen als Schaumstabilisatoren wurde durch Herstellung eines AR-AFFF-Konzentrats durch Mischen der vorstehend erwähnten AR-AFFF-Basiszubereitung mit einem Anteil von 0,6% F mit den Schaumstabilisatoren der Beispiele 17 bis 28 in einem Anteil von 0,2% F bestimmt. Das Schaumausdehnungsverhältnis, die Viertelaustrittszeit und die Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol und Aceton wurden unter Verwendung einer 3%-igen Vormischung in Leitungswasser bestimmt. Ein kommerzieller Schaumstabilisator, DYNAX 5011 und eine AR-AFFF-Basisprobe ohne zugesetzten Schaumstabilisator wurden als Kontrolle (Beispiele 30i und 30p) verwendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 6

Bsp. Nr.	Schaumstabilisator Bsp. Nr.	Schaumausdehnungsverhältnis	Viertelaustrittszeit (Min.)	Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol (Min.)	Schaumlebensdauer auf heißem Aceton (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. best.
30h	28	7,5	11:22	8:40	n. best.
30i	DYNAX 5011	7,3	12:00	44:00	> 60
30p	KEINEN	8,3	8:30	0:23	18:00

(i) Beispiel 31

**[0101]** Das folgende Beispiel beschreibt die Synthese eines Schaumstabilisators durch direkte Addition von R<sub>F</sub>-Iodid an PEI, gefolgt von der Umsetzung mit Natriumchloracetat.

A: Umsetzung von PEI mit Perfluorethyliodid

Synthese von Poly-(N-1,1,2-trihydro-4-fluor-3-perfluoralkylallyl)ethylenimin

**[0102]** Bei 85°C werden 10,0 g (19,0 mmol) Perfluorethyliodid (ZONYL TELB-L) zu einer klaren Lösung von 8,2 g (195 mäg) Polyethylenimin mit Mn 1200 (Lupasol® G-20 von der BASF) und 3,0 g Hexylenglykol gegeben. Die Mischung wird auf 103°C unter Rühren erwärmt und dort sechs Stunden lang unter Erhalt eines schwarzen dickflüssigen Produkts, welches wasserlöslich ist, gehalten. Mittels Gaschromatographie (DB-5-Säule, 30 × 0,53 mm) verbleiben weniger als 5 mol-% des Perfluorethyliodids, und 95 mol-% des ionischen Iodids werden erhalten, wie durch Silbernitratitration bestimmt wird. Das Produkt wird anschließend in 97%-iger Ausbeute gesammelt. Spektroskopische Daten: <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz): 2,6-3,2 (4H, bm, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 3,5 (bm, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH-), 6,02 (1H, bm, -CH=CF-); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz): δ 47,3 (-CH<sub>2</sub>-CH-), 47,5 und 52,4 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 110,1 (CH=CF-), 110,2-120,3 (CF), 150,5 (-CF=), <sup>19</sup>F (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz): -83,2 (3F, CF<sub>3</sub>), -115,4 (2F, F<sub>2</sub>), -119,6 (2F, F<sub>7</sub>), -123,1 bis -125,4 (8F, C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>), -129,7 (1F, C<sub>8</sub>).

B: Carboxylierung

Synthese von Poly-(N-1,1,2-trihydro-3-fluor-3-perfluoralkylallyl)-(N-carboxymethyl)ethylenimin

**[0103]** Natriumchloracetat (13,3 g; 114,1 mmol) wird zu der oben erhaltenen Produktmischung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 84°C vier bis fünf Stunden lang erwärmt. Zu dieser Zeit wird eine quantitative Menge des Chlorids auf der Basis von Silbernitratitration erhalten. Das wasserlösliche Produkt wird in 98%-iger Ausbeute gesammelt. Die NMR-Spektroskopie verifiziert die Carboxylierung.

Beispiel 32

**[0104]** Das folgende Beispiel zeigt das neue Niedrigtemperaturverfahren für die R<sub>F</sub>-Iodid-Addition an allylische ungesättigte Bindungen unter Verwendung geringer Mengen Dithionit als Initiator in Gegenwart einer Base.

Synthese von Poly-N-2-hydroxy-4-oxa-[6,7-en und -6-iod-]-7-R<sub>F</sub>-heptyl-N-carboxymethylenpoly(ethylenimin)(= Poly-R<sub>F</sub>-PEI-carbonsäure)

**[0105]** Es werden 15,0 g (24,4 mmol) des Präpolymers aus Beispiel 1A in einen mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Thermoregulator ausgestatteten Rundbodenkolben gegeben und auf 50°C erwärmt. Anschließend wird eine Lösung von 18,0 g (154 mmol) Chloressigsäure-Natriumsalz mit 27 g entionisiertem Wasser innerhalb von zwei Stunden zugesetzt, währenddessen die Temperatur bei 65°C gehalten wird. Nach zwei Stunden werden 1,71 g (21,3 mmol) 50%-iges Natriumhydroxid zugesetzt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird durch Chloridtitration mit Silbernitrat bestimmt. Die Temperatur wird anschließend auf 8°C vermindert, und 4,84 g Hexylenglykol und 11,11 g (21,9 mmol) Perfluoralkyliodid (ZONYL TELA-L) werden zusammen mit 0,17 g (0,81 mmol) Natriumdithionit zugesetzt. Nach zwei Stunden wird die Temperatur auf 15°C erhöht, und ein Rühren wird weitere vier Stunden fortgesetzt. Anschließend werden 0,65 g (8,13 mmol) einer 50%-igen Natriumhydroxid-Lösung zusammen mit 6 g entionisiertem Wasser zugesetzt. Das Produkt wird in 97%-igem Umsatz, wie mittels Gaschromatographie bestimmt wird, als eine 48%-ige Lösung mit einem pH von 7,0 bis 7,4 und einem Gehalt von 7,6% Fluor erhalten.

#### Beispiel 33

Leistungsfähigkeit der Schaumstabilisatoren in Leitungs- und Meerwasser (0,8% F in der Zubereitung)

**[0106]** Die Wirksamkeit der Verbindungen der Beispiele 31 und 32 als Schaumstabilisatoren wurde durch Herstellung einer AR-AFFF-Basiszubereitung mit einem Anteil von 0,6% F mit den Schaumstabilisatoren wie in Tabelle 10 gezeigt in einem Anteil von 0,2% F bestimmt. Das Schaumausdehnungsverhältnis, die Viertelaustrittszeit und die Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol und Aceton wurden unter Verwendung einer 3%-igen Vormischung in Leitungs- und Meerwasser bestimmt.

Tabelle 7

R <sub>F</sub> Verb. von Bsp. Nr.	Wässriges System	Schaumausdehnungsverhältnis	Viertelaustrittszeit (Min.)	Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol (Min.)	Schaumlebensdauer auf heißem Aceton (Min.)
31	Leitungswasser	7,4	8:19	30:00	47:00
	Meerwasser	7,4	6:50	19:00	> 60
32	Leitungswasser	7,5	8:01	4:16	22:30
	Meerwasser	7,2	6:42	16:44	15:18

**[0107]** Die folgenden Beispiele zeigen die Wirksamkeit des neuen Schaumstabilisators in Kombination mit kommerziellen AR-AFFF- und AFFF-Mitteln.

#### Beispiel 34

**[0108]** Die Wirksamkeit des Produkts des Beispiels 32 wurde durch Zugabe von 3,2 Gew.-% zu kommerziellen AR-AFFF-Mitteln bestimmt. Das Schaumausdehnungsverhältnis, die Viertelaustrittszeit und die Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol und Aceton wurden unter Verwendung einer 3%-igen Vormischung in Salz- und Leitungswasser bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 8 angegeben.

	<b>Light Water ATC, 3% 3M Corp.</b>		<b>MegaFoam AT3 Dainippon Ink Co.</b>		<b>Ansulite LV 3x3 Ansul Inc.</b>		<b>Universal Gold National Foam</b>	
<b>3% Leitungswasser</b>								
	Pur	Mit Verb. Bsp. 32	Pur	Mit Verb. Bsp. 32	Pur	Mit Verb. Bsp. 32	Pur	Mit Verb. Bsp. 32
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/heiß IPA	14:38	21:58	1:22	12:45	< 1 Min.	2:25	4:15	11:50
FL/heiß Aceton	36:21	14:38	> 1 Std.	> 1 Std.	> 1 Std.	> 1 Std.	45:23	> 1 Std.
<b>3% Salzwasser</b>								
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/heiß IPA	5:01	15:38	< 1 Min.	< 1 Min.	16:43	27:25	12:25	15:08
FL/heiß Aceton	> 1 Std.	18:35	> 1 Std.	> 1 Std.	> 1 Std.	> 1 Std.	22:33	28:31

Tabelle 8

FXR = Schaumausdehnungsverhältnis;  
 QDT = Viertelaustrittszeit;  
 FL = Schaumlebensdauer, alles in Minuten

## Beispiel 35

[0109] Ein 3%-iges AFFF-Konzentrat wurde hergestellt, welches Lodyne® S-152B von der Ciba Specialty Chemicals Corp., 15 Gew.-%; Butylcarbitol 10% und Wasser 75% enthielt. Zu diesem Konzentrat wurden 3,2 Gew.-% des Produkts aus Beispiel 32 zugesetzt, und das Schaumausdehnungsverhältnis, die Viertelaustrittszeit und die Schaumlebensdauer auf heißem 2-Propanol und Aceton wurden unter Verwendung einer 3%-igen Vormischung in Salz- und Leitungswasser bestimmt. Das unmodifizierte Konzentrat wurde als Kontrolle verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt.

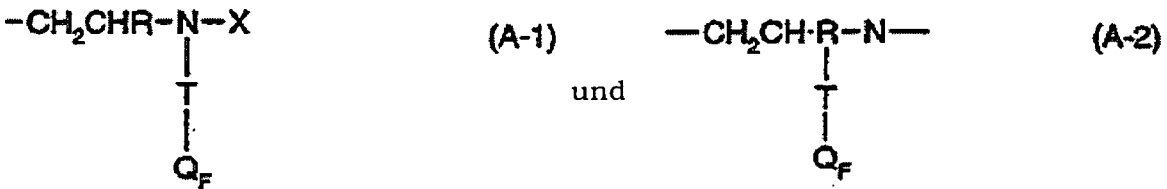
	<b>Leitungswasser</b>		<b>Salzwasser</b>	
	AFFF-Konzentrat Pur	Mit Verb. Bsp. 32	AFFF-Konzentrat Pur	Mit Verb. Bsp. 32
FXR/QDT	7,5/8:30	7,6/8:12	7,4/7:08	7,6/6:53
FL auf heißem IPA	< 1 Min.	6:00	< 1 Min.	17:46
FL auf heißem Aceton	4:17	26:46	3:09	16:20

Tabelle 9

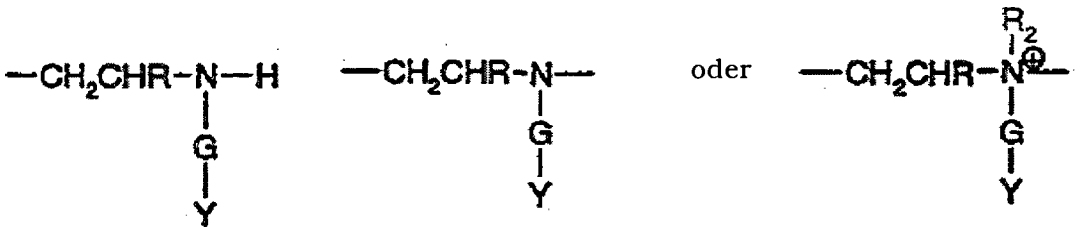
FXR = Schaumausdehnungsverhältnis;  
 QDT = Viertelaustrittszeit;  
 FL = Schaumlebensdauer, alles in Minuten

**Patentansprüche**

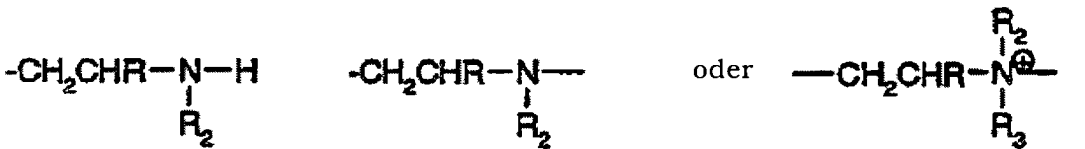
1. Papierleimchemikalie und Schaumstabilisator, welcher) eine Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliod-propyloxy-substituierte Polyaminosäure oder eine Poly-R<sub>F</sub>-fluorallyl-substituierte Polyaminosäure darstellt, welche in statistischer Verteilung enthält q Einheiten von A-1, r Einheiten von A-2, s Einheiten von A-3 und t Einheiten von A-4, worin A-1 und A-2 Perfluoralkyl-substituierte Aminogruppen der Formeln



sind,  
 A-3 eine hydrophil substituierte Amino- oder Amidogruppe der Formel



darstellt und  
 A-4 eine substituierte Amino- oder Amidogruppe der Formel



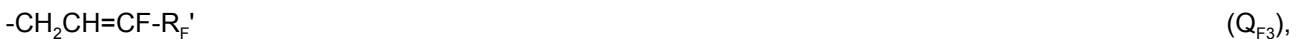
ist,  
 worin  
 T -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- oder eine direkte Bindung darstellt, unter der Voraussetzung, dass, wenn T -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- ist, Q<sub>F</sub> den Formeln



and



genügt und aus 5 bis 50 Mol% Q<sub>F1</sub> und 50 bis 95 Mol% Q<sub>F2</sub> besteht, und wenn T eine direkte Bindung ist, Q<sub>F</sub>



darstellt,  
 q, r, s und t ganze Zahlen von 0 bis 100 sind, wobei die Summe von q+r+s+t 5 bis 200 ist, die Summe von q+r gleich oder größer 2 ist und das Verhältnis von q+r/s 0,1 bis 2 ist,  
 R Wasserstoff oder Methyl darstellt,  
 R<sub>F</sub> unabhängig ein monovalenter perfluorierter Alkyl- oder Alkenyl-, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 4 bis 20 vollständig fluorierten Kohlenstoffatomen ist,  
 R<sub>F</sub>' unabhängig ein monovalenter perfluorierter Alkyl- oder Alkenyl-, geradkettiger oder verzweigter organi-

scher Rest mit 3 bis 19 vollständig fluorierten Kohlenstoffatomen ist, wobei jeder  $R_F$ - und  $R_F'$ -Rest identisch zu oder unterschiedlich von den anderen  $R_F$ - und  $R_F'$ -Resten ist,  
 X Wasserstoff,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2$  oder  $-\text{G-Y}$  ist,  
 G eine direkte Bindung oder eine Verbindungsgruppe der Formel  $-\text{CH}_2$ -,  $-\text{CH}_2\text{CHR-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -,  $-\text{CH}(\text{-COOH})\text{CH}_2$ -,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})$ -,  $-\text{COR}_1$ -,  $-\text{CH}_2\text{CHRCONHC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)$ - oder eine Mischung davon darstellt,  
 worin R wie oben definiert ist,  
 $R_1$   $-\text{CH=CH-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - oder  $-\text{C}_6\text{H}_4$ - ist und  
 Y eine Säuregruppe der Formel  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  oder  $-(\text{PO}_3\text{H})_3\text{H}$  oder ein Salz davon darstellt, oder  $-\text{CONH}_2$  oder  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  oder eine Mischung dieser Gruppen ist,  
 $R_2$  einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}_4)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CR}_1\text{-COOR}_4$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2$  darstellt, worin  
 $R_4$  einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  darstellt,  
 $R_3$  dasselbe wie  $R_2$  oder Wasserstoff ist und  $R_1$  wie oben definiert ist.

2. Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-substituierte Polyaminosäure oder Poly- $R_F$ -fluorallyl-substituierte Polyaminosäure nach Anspruch 1, worin  $Q_F$  aus 10 bis 40%  $Q_{F1}$  und 60 bis 90%  $Q_{F2}$  besteht oder  $Q_{F3}$  ist,  
 $R_F$  gesättigt ist und 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, vollständig fluoriert ist und mindestens eine terminale Perfluormethylgruppe aufweist,  
 $R_F'$  gesättigt ist und 5 bis 11 Kohlenstoffatome enthält, vollständig fluoriert ist und mindestens eine terminale Perfluormethylgruppe aufweist,  
 $q+r$  2 bis 20 ist,  
 $s$  5 bis 80 ist und das Verhältnis von  $q+r/s$  0,05 bis 0,5 beträgt,  
 $t$  0 bis 5 ist,  
 R Wasserstoff ist,  
 $R_2$   $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2$  ist,  
 $R_3$  Wasserstoff oder  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2$  ist,  
 Y wie in Anspruch 1 definiert ist und  
 G eine direkte Bindung darstellt oder der Formel  $-\text{CH}_2$ -,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})$ -,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -,  $-\text{CH}(\text{-COOH})\text{CH-}$  oder  $-\text{COR}_1$ -, worin  $R_1$   $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - ist, genügt.

3. Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-substituierte Polyaminosäure oder Poly- $R_F$ -fluorallyl-substituierte Polyaminosäure nach Anspruch 2, worin  $Q_F$ , T,  $R_F$ ,  $R_F'$ , q, r, s, t, R,  $R_1$ ,  $R_2$  und G wie in Anspruch 2 definiert sind und Y  $-\text{COOH}$  oder  $-\text{CONH}_2$  ist.

4. Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-substituierte Polyaminosäure nach Anspruch 2, worin  $Q_F$ ,  $Q_{F1}$  und  $Q_{F2}$  ist und aus 10 bis 40%  $Q_{F1}$  und 60 bis 90%  $Q_{F2}$  besteht, T  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ - ist, G  $-\text{CH}_2$ - ist und Y  $-\text{COOH}$  darstellt.

5. Poly- $R_F$ -fluorallyl-substituierte Polyaminosäure nach Anspruch 2, worin  $Q_F$ ,  $Q_{F3}$  darstellt, T eine direkte Bindung ist, G  $-\text{CH}_2$ - ist und Y  $-\text{COOH}$  darstellt.

6. Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-substituierte Polyaminosäure oder Poly- $R_F$ -fluorallyl-substituierte Polyaminosäure nach Anspruch 2, worin  $Q_F$ , T,  $R_F$ ,  $R_F'$ , q, r, s, t, R,  $R_1$  und  $R_2$  wie in Anspruch 2 definiert sind, G  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - oder  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ - ist und Y  $-\text{SO}_3\text{H}$  darstellt.

7. Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-substituierte Polyaminosäure oder Poly- $R_F$ -fluorallyl-substituierte Polyaminosäure nach Anspruch 2, worin  $Q_F$ , T,  $R_F$ ,  $R_F'$ , q, r, s, t, R,  $R_1$  und  $R_2$  wie oben definiert sind, G  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - darstellt und Y  $-\text{PO}_3\text{H}$  ist.

8. Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-substituierte Polyaminosäure oder Poly- $R_F$ -fluorallyl-substituierte Polyaminosäure nach Anspruch 2, worin  $Q_F$ , T,  $R_F$ ,  $R_F'$ , q, r, s, t, R,  $R_1$  und  $R_2$  wie in Anspruch 2 definiert sind, G eine direkte Bindung ist und Y  $-(\text{PO}_3\text{H})_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  oder  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  darstellt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Perfluoralkylallyloxy- und Perfluoralkyliodpropyloxy-substituierten Polyaminosäure nach Anspruch 1, welches die Umsetzung von Allylglycidylether mit primären oder sekundären Aminogruppen eines Polyamins mit einem anzahlmittleren Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 200 bis 10.000; die anschließende Umsetzung des resultierenden Polyallyloxysubstituierten Polyamins mit einer ami-

noreaktiven organischen oder anorganischen sauren Verbindung oder einer anderen hydrophilen Verbindung und die anschließende Umsetzung des Produkts dieser Reaktion mit einem Perfluoralkyliodid in Gegenwart eines Initiators freier Radikale umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Polyamin Polyalkylenimin darstellt, welches 4 bis 300 primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen in den Verhältnissen im Bereich von 1:1:0 bis 1:2:1 enthält.

11. Verfahren zur Umsetzung eines Perfluoralkyliodids der Formel  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_h\text{I}$ , worin h eine ganze Zahl von 4 bis 18 ist, mit einer Verbindung mit einer terminalen olefinischen Gruppe, welches die Durchführung der Reaktion in einem wässrigen Medium, enthaltend 5 bis 40% eines wasserlöslichen Lösungsmittels, und in Gegenwart von 1 bis 50 Mol% Dithionitionen, auf der Basis des Perfluoralkyliodids, bei einer Temperatur von 0 bis 40°C und einem pH größer als 7,0 umfasst.

12. Verfahren zur Verbesserung der Beständigkeit eines Papierprodukts gegenüber 61 und Fett, welches die Auftragung einer Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 1 entweder als externe Beschichtung oder in einer Leimpresse auf das Papier umfasst, welche zur Absetzung von 0,02 bis 0,5% des organisch gebundenen Fluors, bezogen auf das Gewicht des Papiers, ausreicht.

13. Verfahren zur Verbesserung der Schaumstabilität und Alkoholbeständigkeit eines wässrigen Brandbekämpfungsschaummittels, welches die Zugabe einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 1 zu dem Mittel umfasst.

14. Verfahren zur Verbesserung der Schaumstabilität und Alkoholbeständigkeit eines wässrigen Brandbekämpfungsschaummittels, welches die Zugabe einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 2 zu dem Mittel umfasst.

15. Verfahren zur Verbesserung der Schaumstabilität und Alkoholbeständigkeit eines wässrigen Brandbekämpfungsschaummittels, welches die Zugabe einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 4 zu dem Mittel umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen