

A-2 オゾン層保護対策技術の開発と評価に関する研究

(3) ハロン代替物質の開発と消火能力評価に関する研究

通商産業省 工業技術院 名古屋工業技術研究所

化学部 フッ素化学研究室 阿部 隆・林 永二・小野泰蔵・西田雅一・

深谷治彦・早川由夫・寺沢直弘

(委託先) 上智大学 猪俣忠昭・高橋和夫

平成5-7年度合計予算額 73,207千円  
(平成7年度予算額 24,156千円)

[キーワード] オゾン層破壊, ハロン代替物質, 消火剤, ペルフルオロアミン

## 1. 序

地球的規模の環境問題として、酸性雨や地球温暖化などとともに、オゾン層破壊が、国際的協調の下に解決すべき重要課題としてクローズアップされている。その原因としては、フロン、ハロン、メチルクロロホルムや四塩化炭素などに含まれる塩素や臭素の原子が触媒的にオゾン層を破壊するためと言われている。そこで、オゾン層保護のための国際的な取り決めとして、1985年に「ウィーン条約」、1987年に「モントリオール議定書」が採択されて、難分解性のフロンやハロンの使用規制が行われた。

ハロン系の消火剤は、1)人体に無害で、2)高い消火能力を持ち、3)消火後は気体となってすばやく拡散するために対象物を汚さず、また、4)電気絶縁性に優れるなどの性質を持つ。そのために、コンピュータールームや美術館・図書館などから駐車場に至るまで、幅広く利用されてきた。ところが、上述の様にオゾン層破壊問題により、規制の対象となっている。

当所では、平成2年度から4年度まで当推進費の中で、『ハロン代替物質の開発に関する基礎的研究』を行ってきた。そこでは、従来のハロンの骨格中に窒素原子などのヘテロ原子を導入することにより、分解性を付与し、対流圏中で分解しやすくし、成層圏オゾン層への影響の少ない代替ハロンの開発をめざしてきた。ところが、オゾン層破壊が予想以上の速度で進行していることが明らかとなり、1992年のモントリオール議定書締約国会議では、少しでもオゾン層を破壊する恐れのある物質も規制の対象となり、また大幅な規制時期の前倒しが行われた。このような社会情勢の中、われわれの研究においても、「オゾン層を破壊する恐れのない代替品」から「オゾン層を破壊する恐れのない代替品」の開発へとその研究目的を変更する必要に迫られた。幸いなことに、上記基礎研究のなかで、塩素や臭素を含まない(すなわちオゾン層を破壊する恐れのない)物質にも、ある程度の消火能力があることが明らかとなった。この成果を踏まえ、平成5年度から7年度まで重点研究課題として、より大きな研究体制で、ハロン代替物質の開発に取り組んで来た。

## 2. 研究目的

本研究では、オゾン層を破壊する恐れのないハロン代替物質の開発を目的としている。オゾン層を破壊する恐れをなくすには、その原因となっている塩素や臭素原子を含まないような化合物にすればよい。しかし、従来のハロンでは、分子中に含まれる臭素原子の化学的作用による消火メカニズムが、その高い消火能力に大きく関与していた。したがって、分子中から臭素原子を取り除くと消火能力の低下は免れ得ず、臭素原子を含まずに如何にその高い消火能力を維持するかが、重要な研究要素となる。そこで本研究では、臭素原子を含まずに、かつ高い消火能力を持つ化合物の探索を行い、代替ハロン候補化合物としての評価を行う。また、それらの消火メカニズムを明らかにすることにより、新しい消火メカニズムによる代替ハロン開発のための指標を提供する。

## 3. 研究方法

### (1) 合成

ペルフルオロアルキルアミン類は、すべて電解フッ素化により合成し、低温蒸留塔により精製した。電解フッ素化反応には、500mlのモネル製の電解槽を使用した。フッ素化反応は約40gの試料を450mlの無水フッ化水素酸に溶解し、電流密度3.3A/dm<sup>2</sup>、電解電圧5.8~6.3V、浴温6~8℃の条件下で、所定の電気量に達するまで行った。揮発性の生成物は-78℃のトラップで捕集し、高沸点分はセル下方よりドレインした。目的とするペルフルオロアルキルアミン類が、裂断生成物や環化生成物とともに、15~30%という収率で得られた。

### (2) Box法による消火能力評価

20cm×20cm×20cmの箱中においた金属シャーレ（直径5cm）で、n-ヘキサン、あるいはn-ヘプタン3mlを燃焼させ、7秒間の予備燃焼後、所定量のガス系消火剤を導入し、完全に消火されるまでの時間を測定して、消火性能を評価した。

### (3) 消火性能評価（衝撃波による着火遅れ時間の測定）

内径6.2cm、低圧部の長さ3.8mの衝撃波管を用いて、着火遅れ時間の測定を行った。測定条件は、以下のとおりである。

試料混合気体： CH<sub>4</sub>(1.0%) - 添加剤(0.1%) - O<sub>2</sub>(2.0%) - Ar(96.9%)  
n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>(0.5%) - 添加剤(0.25%) - O<sub>2</sub>(5.5%) - Ar(93.75%)  
温度： 1500K~2250K (CH<sub>4</sub>着火)  
1250K~1700K (n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>着火)  
圧力： 2.5±0.1 atm  
添加剤： CH<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>Br、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、  
(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

#### (4) 消火性能評価(層流燃焼速度の測定)

層流燃焼速度の測定には、内径20.0cm、高さ30.0cmの円筒型燃焼容器を用いた。容器内に予混合気を充填した後、中心で火花点火し、火炎の伝播速度をイオンプローブにより測定した。混合気体としてはCH<sub>4</sub>(9.5%)－添加剤(0.5%)－空気(90.0%)を用い、初期温度は室温、初期圧力は1.0 atmである。

#### (5) カップバーナー法による消火能力評価

消火能力評価法として最も標準的な方法である、カップバーナー法による消炎濃度測定は、ニューメキシコ大学の1/5スケールモデルをもとに作成した装置により行った。

#### (6) 消火メカニズム

消火メカニズムの解明のために、分子軌道計算を行った。計算は、工業技術院情報計算センター(RIPS)のスーパーコンピューター(CRAY C916)、およびスカラー計算サーバー(IBM R S/6000)上のGaussian 92プログラムを使用して行った。ペルフルオロトリメチルアミンの計算はHF/6-31(d)レベルで、トリフルオロメチルラジカルの計算はMP2/6-31(d)レベルで行った。

### 4. 結果と考察

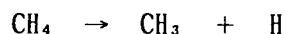
#### (1) Box法による消火能力評価

n-ヘキサンを燃料としたときの、Box法による消火能力評価結果を図1に、n-ヘプタンを燃料としたときの結果を図2に示す。プロットがグラフの原点に近いほど、少量の消火剤で、すばやく消火できることを示しており、消火能力が高いということになる。n-ヘキサンを燃料としたときの結果では、二酸化炭素が最も消火性能が低く、四塩化炭素がそれに次いでいる。最も高かったのは、臭素を含むペルフルオロアルキルアミンである。また、臭素を含まないペルフルオロアルキルアミンにも、Halon 1301に匹敵する消火性能が認められた。

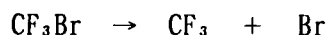
#### (2) 消火性能評価(衝撃波による着火遅れ時間の測定)

##### ①メタン燃料

メタン燃料にCF<sub>3</sub>Brを添加した時、着火遅れ時間がわずかではあるが短くなっており、メタン着火を促進するということがわかった。CF<sub>3</sub>Brは、火炎伝播に関して抑制効果を持つことが知られており、この結果は一見矛盾するように見える。しかし、着火遅れ時間の測定には、反応の初期段階のみが反映され、特に開始反応の速度が大きく寄与する。添加剤なしのメタン－酸素系の開始反応は、メタンの熱分解反応



であるが、CF<sub>3</sub>Br添加時には、CF<sub>3</sub>Brの分解反応



の方が速く、これが開始反応になるためにメタン着火を促進すると思われる。

また、メタン燃料にアミン系添加剤を添加したときは、いずれもメタン着火を大きく促進するということがわかった。これは、CF<sub>3</sub>Brの場合と同様に、C-H結合より弱いC-N結

図1 Box法による消火性能評価 (ヘキサン燃料)

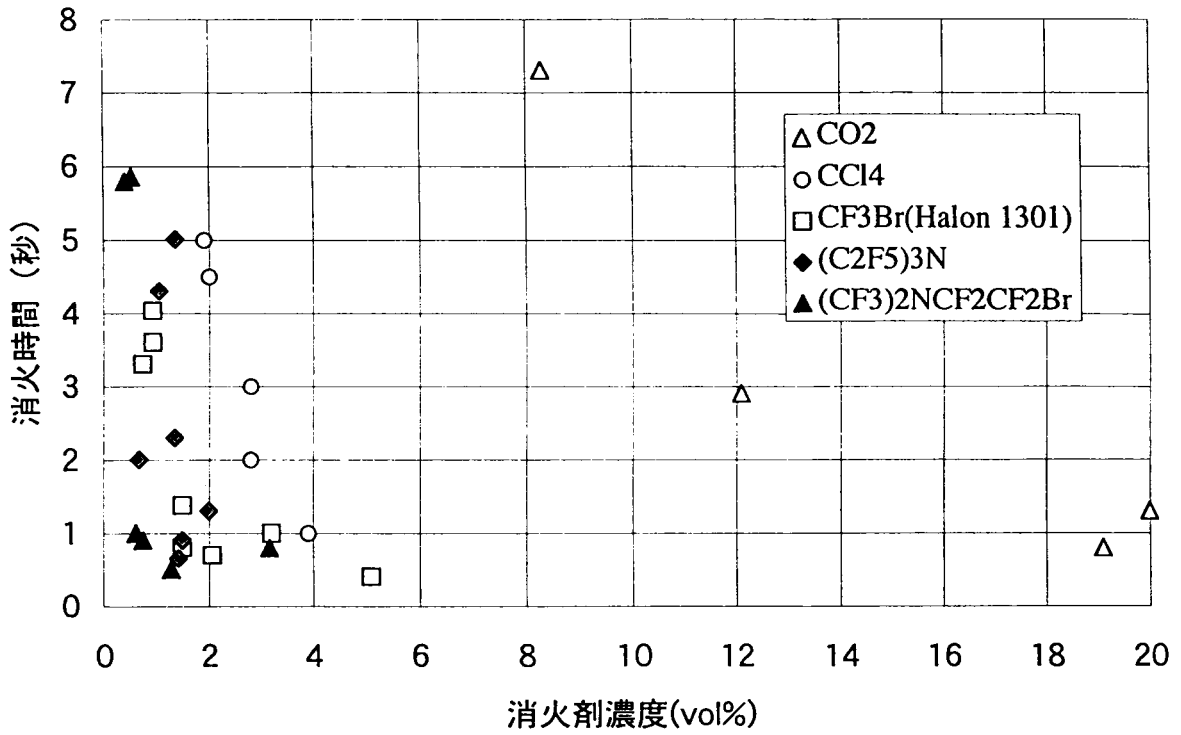
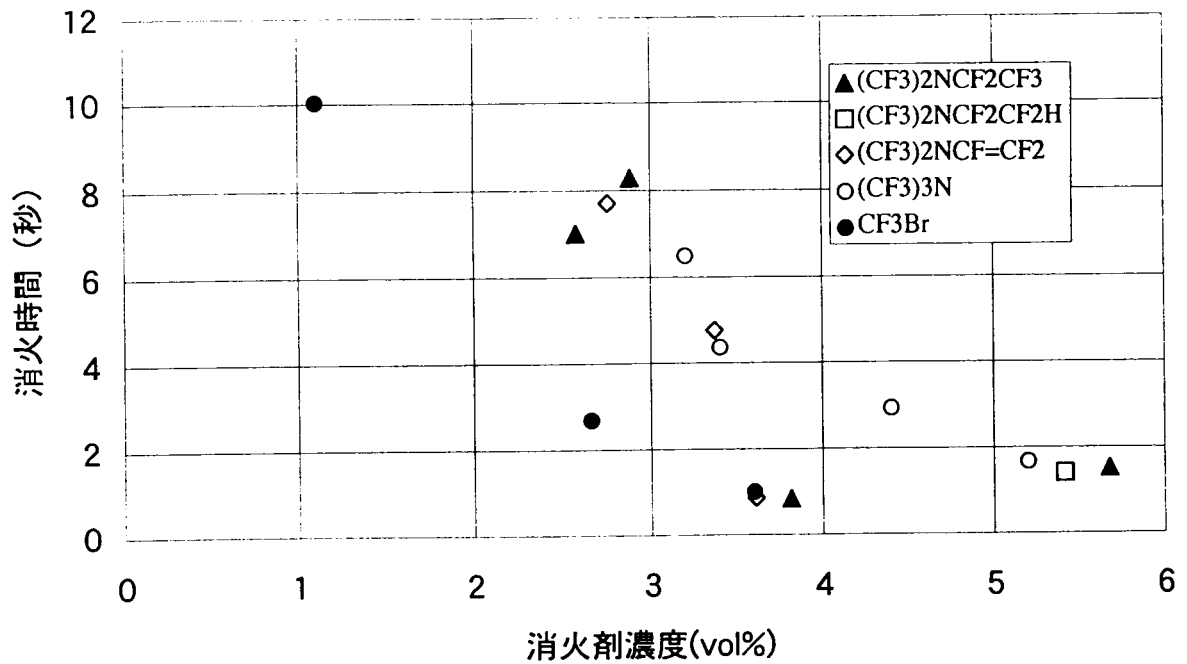


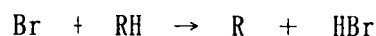
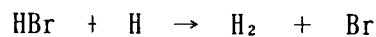
図2 Box法による消火能力評価 (ヘプタン燃料)



合の切断反応が開始反応になるためと考えられ、このようなアミン系化合物の分解し易さが、4.2で述べる燃焼速度への添加物効果に影響してくる。

## ②n-ヘプタン燃料

n-ヘプタン燃料にCF<sub>3</sub>Brを添加した時は、着火遅れ時間が長くなっており、CF<sub>3</sub>Brはメタン燃料の場合とは逆に、抑制効果を示すということがわかった。これは、



のような連鎖反応により、水素原子を不活性化させるためと考えられる。無添加時におけるn-ヘプタン-酸素系の開始反応は、燃料であるn-ヘプタンのC-C結合切断であり、メタン燃料の場合のC-H結合切断に比べて十分速い。したがって、添加剤の熱分解反応による促進効果は重要でなくなり、上式の連鎖反応による抑制効果のみ現われたためと考えられる。

また、アミン系添加剤の場合、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Brを除いて、ほとんど添加剤効果が認められなかった。(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Brの場合は、著しい抑制効果が見られるが、これはCF<sub>3</sub>Brの場合と同様、分子中に含まれる臭素原子による、上式のような連鎖反応による抑制効果と考えられる。そのほかのアミン系添加剤の場合は、抑制効果と促進効果が相殺して、見かけ上の添加効果が見られなかったと考えられるが、詳細については現在検討中である。

## (3) 消火性能評価（層流燃焼速度の測定）

各種添加剤を添加したときの、メタンの層流燃焼速度の測定結果を表1に示す。今回測定した中で、最も抑制効果が大きかったのはCF<sub>3</sub>BrおよびCF<sub>3</sub>Iで、層流燃焼速度を40%程度減少させる。本研究で着目しているペルフルオロアミン系化合物も、CF<sub>3</sub>Br程ではないが、30%程度層流燃焼速度を減少させ、米国で市販されているFM200よりは大きな効果を持つことがわかった。

## (4) カップバーナー法による消火能力評価

カップバーナー法により測定した、消炎濃度を表2に示す。比較のために測定した、CF<sub>3</sub>H、FM-200、ペルフルオロブタン、Halon 1301などの測定結果は、いずれも文献値と良い一致を示しており、本装置による測定は充分消火能力測定法として使用できるものと考えられる。その結果、ペルフルオロアルキルアミン類は、Halon 1301よりは若干劣るものの、他の代替ハロンに比べて、非常に高い消火能力を示すことが分かった。

## (5) 消火メカニズム

前節までの結果により、ペルフルオロアルキルアミン類には、高い消火能力があることがわかった。従来のハロンの場合、分子中に含まれる臭素原子による化学的消火作用が、その高い消火能力に大きく関与しているといわれている。しかし、ペルフルオロアルキルアミンには臭素原子が含まれておらず、臭素原子の関与しない新しい化学的消火作用の存在が示唆される。その新しい消火メカニズムを明らかにすることは、新しい代替ハロンの分子設計にも大きな指

表 1 層流燃焼速度への添加剤効果 (括弧内は減少率/%)

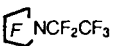

添加剤	層流燃焼速度/cm・s <sup>-1</sup>	
	メタン	ヘプタン
無添加	38.6	48.9
CH <sub>4</sub>	38	
CO <sub>2</sub>	38	
CF <sub>4</sub>	37.2 (3.6)	37.5 (23)
CH <sub>3</sub> Br	30	
CF <sub>3</sub> Br	24.7 (36)	30.4 (38)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	41	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	38	
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	26	
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Br	24	
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H	29	
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H	33.5 (13)	38.2 (22)
CF <sub>3</sub> CFHCF <sub>3</sub> (FM200)	32.2 (17)	35.1 (28)
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	34.4 (11)	36.5 (25)
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	27.6 (29)	33.2 (32)
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCF=CF <sub>2</sub>	29.0 (25)	33.9 (31)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CH	32	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	36	
(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	28.0 (28)	
 NCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	30	
 NCF <sub>2</sub> Br	24	
CF <sub>3</sub> I	25.5 (34)	

表2 カップバーナー法による消火能力評価

Agent	消炎濃度(%)	文献値 <sup>a)</sup>
CO <sub>2</sub>	17.1	—
CF <sub>3</sub> H	11.0	12.0—13.0
CF <sub>3</sub> CFHCF <sub>3</sub> (FM-200)	4.7	5.8—6.6
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	3.7	5.0—5.9
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCF <sub>2</sub> H	3.7	—
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	3.5	—
CF <sub>3</sub> Br	3.0	2.9—3.9

a) Montreal Protocol on Substrates that Deplete the Ozone Layer, Report of the Halon Fire Extinguishing Agents Technical Options Committee, UNEP (1994.12).

表3 分子軌道計算結果<sup>a)</sup>

Reaction	$\Delta E_a^b / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^c / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
CF <sub>3</sub> • + H• → CF <sub>3</sub> H	— <sup>d</sup>	-95
CF <sub>3</sub> • + OH• → CF <sub>3</sub> OH	— <sup>d</sup>	-116
CF <sub>3</sub> H + H• → CF <sub>3</sub> • + H <sub>2</sub>	22	8.8 (2.1)
CF <sub>3</sub> H + •OH → CF <sub>3</sub> • + H <sub>2</sub> O	11(6.1)	-7.8 (-13)
CF <sub>3</sub> OH + H• → CF <sub>3</sub> • + H <sub>2</sub> O	51	13
CF <sub>3</sub> • → CF <sub>2</sub> : + F•	— <sup>d</sup>	90
CF <sub>3</sub> H → CF <sub>2</sub> : + HF	80	67
CF <sub>3</sub> OH → F <sub>2</sub> C=O + HF	44	12

<sup>a)</sup> Calculated at the MP2(FU)/6-31G(d) level with zero-point energy correction. The values in the parenthesis are experimental value. <sup>b)</sup> Activation energy relative to isolated reactants. <sup>c)</sup> Reaction enthalpy calculated by  $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta nRT$  at 298.15 K.

<sup>d)</sup> No transition state was found.

針を与えるものとなると考えられる。

そこで、ペルフルオロアルキルアミン類の消火メカニズムの解明のために、非経験的分子軌道法を用いて計算を行った。図3のようなトリフルオロメチルラジカル ( $\text{CF}_3\cdot$ ) と  $\text{H}\cdot$  や  $\text{OH}\cdot$  の関与する素反応の遷移状態を分子軌道法により構造最適化し、エネルギーを求めた。その結果、(3), (4), (5), (9), (10) の5つの反応に関しては、それぞれ遷移状態が見つかった。それらのエネルギーから各反応の活性化エネルギーや反応熱を求めた(表3)。

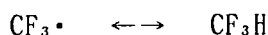
(1)や(2)の反応は、それぞれ 96, 117 kcal/mol の発熱反応であり、トリフルオロメチルラジカルは、燃焼反応の活性種である  $\text{H}\cdot$  や  $\text{OH}\cdot$  などを安定化できることがわかった。(3)から(5)の反応は、トリフルオロメチルラジカルの再生反応であるが、それぞれ遷移状態が見つかり、22, 11, 51 kcal/mol の活性化エネルギーを持つことがわかった。その結果、 $\text{CF}_3\text{H}$  からは効率よく  $\text{CF}_3\cdot$  が再生されると考えられる。(6)から(8)の反応は、 $\text{CF}_3\cdot$  自身の分解反応であり、(9)と(10)は  $\text{CF}_3\cdot$  誘導体の分解反応である。このうち、(6)と(7)は



という条件下では無視できる(もし、 $\text{H}\cdot$  や  $\text{OH}\cdot$  の濃度が、 $\text{CF}_3\cdot$  の濃度より低ければ、すでに燃焼反応は停止しているはずである)。(8)の反応については遷移状態は認められず、90 kcal/mol

という大きな吸熱反応であり、このような反応は不利であると考えられる。(9)と(10)の反応は、それぞれ 80, 44 kcal/mol の活性化エネルギーを必要とし、(9)の反応については起こり難いと考えられる。

以上の結果より、トリフルオロメチルラジカルは、



というサイクルを通して、燃焼反応の活性種である  $\text{H}\cdot$  や  $\text{OH}\cdot$  などを安定化できることがわかった(図4)。

## 5. まとめ

本研究では、オゾン層を破壊する恐れがなく、かつ高い消火性能を持つような代替ハロンの開発を目的として行ってきた。電解フッ素化法によりペルフルオロアルキルアミン類を合成し、Box法、層流燃焼速度測定、カップバーナ法の3種類の方法により消火能力評価を行った。その結果、いずれの測定法でも、ペルフルオロアルキルアミン系化合物は、オゾン層破壊の原因となる臭素原子を含まなくても高い消火性能を示すことが明らかとなった。

従来のハロンは、その分子中に含まれる臭素原子の化学的消火メカニズムにより、高い消火能力を持つとされてきた。今回、ペルフルオロアルキルアミン系化合物は、臭素原子を含まなくても高い消火能力を示すことがわかったが、その消火メカニズムを明らかにすることは、新しい代替ハロンの分子設計のための指針を与えるためにも重要である。そこで、計算化学的手法により検討した結果、その消火機構には、 $\text{CF}_3$ ラジカルの関与する新しい消火メカニズムが働いていることが明らかとなった。この  $\text{CF}_3$ ラジカルの関与する新しい消火メカニズムをもとに、さらに新しい代替ハロンの開発を平成8年度から行う予定である。



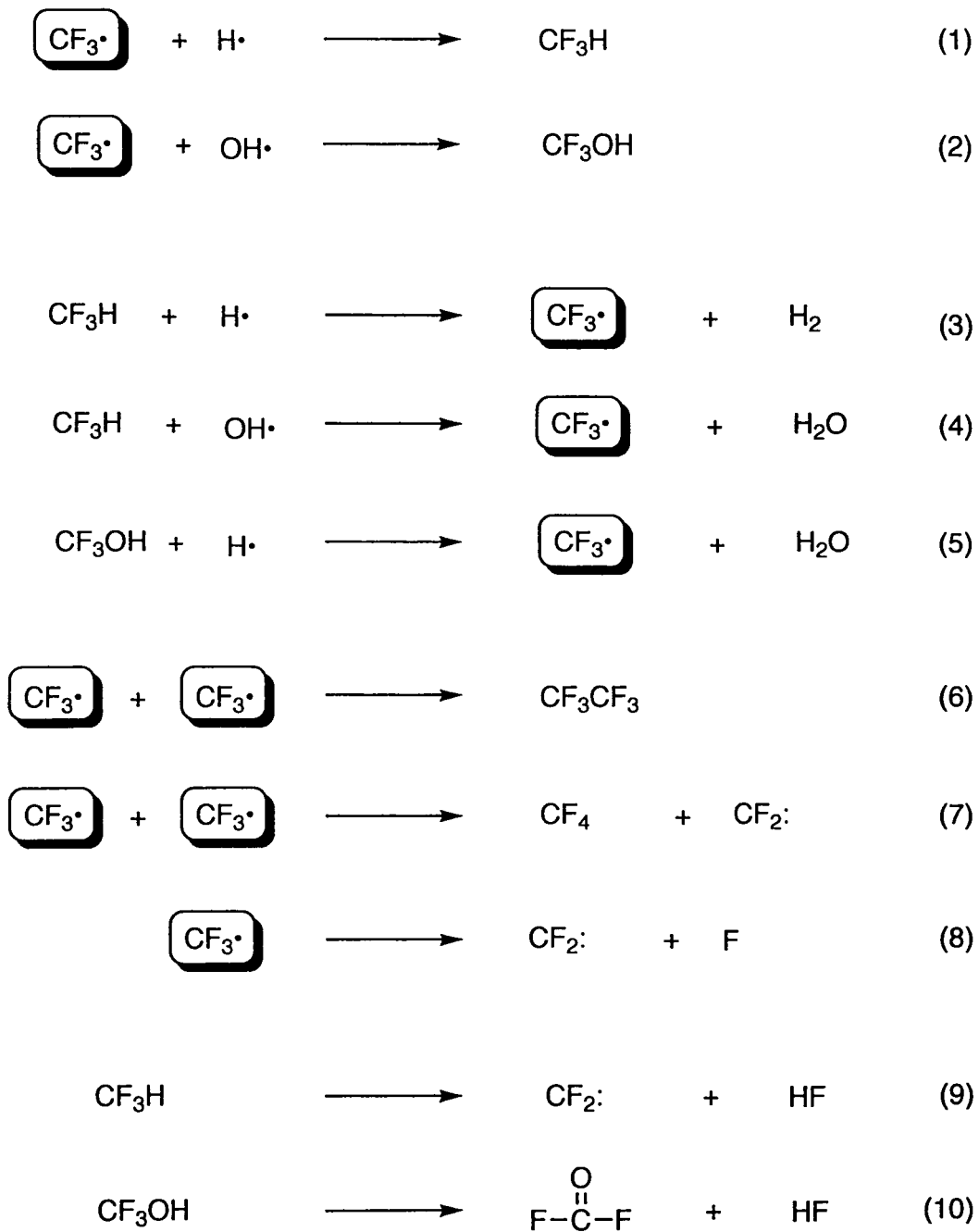


図3  $\text{CF}_3\cdot$ と $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ の反応

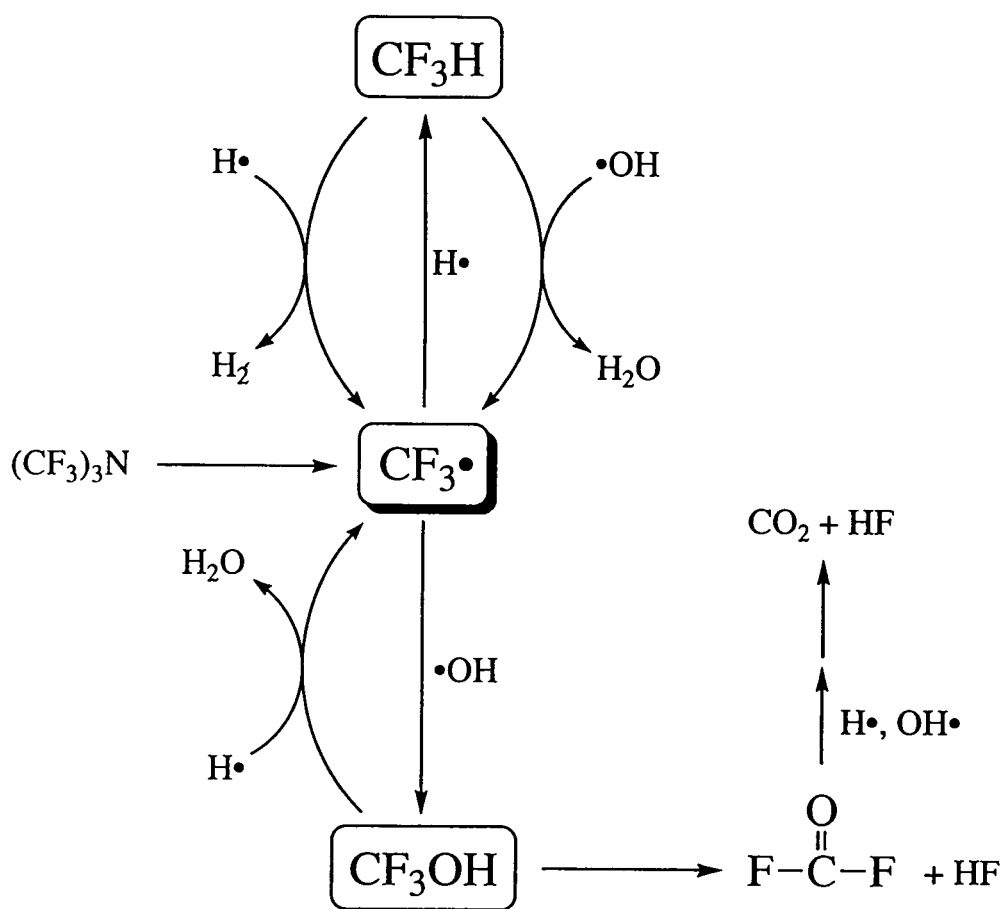


図4  $\text{CF}_3$ -ラジカルによる消火メカニズム

## 研究発表の状況

### 論文

- 1) 深谷, 林, 早川, 馬場, 阿部, 埜田, 尾崎, 『ペルフルオロアミン系代替ハロンの合成と評価』, *環境化学*, **3**, 271 (1993).
- 2) T. Abe, H. Fukaya, E. Hayashi, Y. Hayakawa, M. Nishida, and H. Baba, "The Electro-chemical Fluorination of N-Containing Carboxylic Acids (Part 4). Fluorination of Methyl 3-dialkylamino-isobutyrate and Methyl 3-dialkylamino-n-butyrate.", *J. Fluorine Chem.*, **66**, 193 (1993).
- 3) K. Takahashi, Y. Sekiuchi, T. Inomata, T. Abe, H. Fukaya, E. Hayashi, and G. Inoue, "Inhibition of Combustion by Bromine-Free Polyfluorocarbons. I. Burning Velocities of Methane Flames Containing Polyfluoroalkylamines", *Combustion Science and Technology*, **102**, 213 (1994).
- 4) 深谷, 『ハロン代替物質の開発 - 地球環境にやさしいガス系消火剤をめざして -』, *先端技術応用化情報*, 355 (1994).
- 5) H. Fukaya, T. Ono, and T. Abe, "New Fire Suppression Mechanism of Perfluoroalkylamines", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1207.
- 6) K. Takahashi, T. Inomata, H. Fukaya, and T. Abe, "New Halon Replacements based on Perfluoroalkylamines. An Approach from the Other Side of Fluorine Chemistry", *ACS Symposium Series 611 "Halon Replacements: Technology and Science"*, 139 (1995).
- 7) 深谷, 林, 早川, 阿部, 『ハロン代替物質の開発』, *名古屋工業技術研究所技術資料*, 32 (1995).

### 学会等

- 1) 深谷, 林, 早川, 馬場, 阿部, 『代替ハロンの開発に関する研究 (第3報) - 3年間の総括と重点研究化について -』, *第54回名工試研究発表会*, **有機03**, 1993年7月 (名古屋).
- 2) 高橋, 猪俣, 阿部, 深谷, 林, 井上, 『ハロン代替物質の燃焼抑制効果 - ヘテロ原子を有するポリフルオロ化合物の添加効果 -』, *第31回燃焼シンポジウム*, **164**, 1993年11月 (東京).
- 3) 深谷, 阿部, 猪俣, 高橋, 『ポリフルオロアミン系化合物の消火能力評価』, *日本學術振興会フッ素化学第155委員会第16回研究会*, **155-16-B-1**, 1994年3月 (東京).
- 4) 深谷, 林, 早川, 阿部, 猪俣, 高橋, 『代替ハロンの開発に関する研究 (第4報) - 消火性能評価 -』, *第55回名工研研究発表会*, **有機04**, 1994年7月 (名古屋).
- 5) Y. Sekiuchi, K. Takahashi, T. Inomata, T. Abe, H. Fukaya, E. Hayashi, and G. Inoue, "Burning Velocities of Heptane Flames Containing Polyfluoroalkylamines", *The 14th International Symposium on Fluorine Chemistry*, **1P53**, 1995 Aug. (Yokohama).
- 6) H. Fukaya, E. Hayashi, Y. Hayakawa, T. Abe, T. Inomata, and K. Takahashi, "Synthesis and Properties of Perfluoroalkylamine-Type New Halon Replacements",

*The 14th International Symposium on Fluorine Chemistry, 2B09, 1995 Aug.*  
(Yokohama).

- 7) 深谷, 林, 早川, 阿部, 猪俣, 高橋, 『ハロン代替物質の開発に関する研究(第3報) - 消火メカニズム-』, *環境技術研究総合推進会議大気環境委員会第3回研究発表会*, 大-17, 1995年1月(つくば).
- 8) 関氏, 高橋, 猪俣, 阿部, 深谷, 林, 井上, 『ポリフルオロアルキルアミンを含むヘプタンフレームの燃焼速度』, *環境技術研究総合推進会議大気環境委員会第3回研究発表会*, 大-19, 1995年1月(つくば).
- 9) 深谷, 林, 早川, 阿部, 『非経験的分子軌道法によるペルフルオロアルキルアミンの消火機構』, *第5回計算化学シンポジウム*, 14, 1995年4月(東京).
- 10) 深谷, 林, 早川, 阿部, 猪俣, 高橋, 『ペルフルオロアルキルアミン系代替ハロンの消火メカニズム』, *第4回環境化学討論会*, 32, 1995年6月(つくば).
- 11) 深谷, 『非経験的分子軌道法による代替ハロンの消火メカニズム』, *Resume of the 1st COSMOS(Computer Simulation Salon) meeting*, 134, 1995年10月(つくば).
- 12) H. Fukaya, E. Hayashi, Y. Hayakawa, T. Ono, T. Abe, "Perfluoroalkylamines As New Halon Replacements. Evaluation of a Fire Extinguishing Ability And a Fire Suppression Mechanism.", *1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ORGN 0078*, 1995 Dec., (Hawaii, USA).

#### 特許

- 1) H. Fukaya, T. Abe, E. Hayashi, Y. Hayakawa, and H. Baba, "Novel Nitrogen-Containing Perfluoroalkyl Bromide And Method For Production Thereof", *US Ser. 22463* (1993).
- 2) 阿部, 林, 深谷, 『含フッ素カルボン酸ハロゲンドの製造方法』, *日本特許1778731* (1993).
- 3) 阿部, 林, 深谷, 『含臭素ペルフルオロ化合物の製造方法』, *日本特許1778733* (1993).
- 4) 阿部, 深谷, 林, 早川, 『火炎消火方法』, 特願平5-312624 (1993).
- 5) 阿部, 小野, 深谷, 林, 『臭素化ペルフルオロカーボンおよびその用途』, 特願平6-251450 (1994).
- 6) H. Fukaya, T. Abe, E. Hayashi, Y. Hayakawa, and H. Baba, "Novel Nitrogen-Containing Perfluoroalkyl Bromide And Method For Production Thereof", *US Ser. 293963* (1994).
- 7) T. Abe, H. Fukaya, E. Hayashi, and Y. Hayakawa, "Method of Fire Extinguishment", *US Ser. 341068* (1994).
- 8) 阿部, 林, 深谷, 『含窒素ペルフルオロアルキルブロミド及びその製造方法』, *日本特許1909311* (1996).
- 9) 深谷, 阿部, 林, 早川, 馬場, 『含窒素ペルフルオロアルキルブロミドの製造方法』, *日本特許2005296* (1996).