



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 049 442  
A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81107665.2

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: A 62 D 1/02

⑭ Anmeldetag: 26.09.81

⑩ Priorität: 01.10.80 DE 3037155

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
14.04.82 Patentblatt 82/15

⑫ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB LI NL

⑯ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

⑰ Erfinder: Hoffmann, Bernd  
Merziger Weg 1b  
D-6000 Frankfurt am Main 71(DE)

⑰ Erfinder: Jung, Siegfried  
Hessenring 77  
D-6367 Karben(DE)

⑰ Erfinder: Semmler, Hans-Joachim, Dr.  
Schwedenstrasse 41  
D-6203 Hochheim am Main(DE)

⑯ Schaumlöschkonzentrat und seine Verwendung.

⑰ Es werden filmbildende Schaumlöschkonzentrate beschrieben, die Wasser, mindestens ein Kohlenwasserstoff-Tensid, mindestens ein Fluortensid und noch geringe Mengen an aliphatischen Carbonsäuren der Formel  $C_nH_{2n-1}COOH$  mit  $n = 7$  bis  $9$  oder deren Salze enthalten.

EP 0 049 442 A1

Schaumlöschkonzentrat und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein filmbildendes Schaumlöschkonzentrat, das neben Wasser mindestens ein Kohlenwasserstoff-Tensid und mindestens ein damit verträgliches Fluortensid enthält.

5

Gebrauchsfähige Feuerlöschmittel-Lösungen werden im allgemeinen aus Schaummittelkonzentraten durch Vermischen mit etwa der 16 bis 50-fachen Menge an Wasser hergestellt und anschließend durch Einarbeiten von Luft 10 oder einem anderen unbrennbaren Gas verschäumt.

Moderne Feuerlöschmittel auf Basis synthetischer Tenside enthalten als wesentlichen Bestandteil häufig grenz- und oberflächenaktive Fluorverbindungen (Fluortenside). 15 Diese bewirken, daß der aus dem Feuerlöschmittel erzeugte Schaum beim Einsatz auf brennenden Kohlenwasserstoffen auf einem dünnen wässrigen Film (Dichte etwa  $1 \text{ g/cm}^3$ ) schwimmt und dieser Film trotz der geringeren Dichte des Kohlenwasserstoffs (ca.  $0,7$  bis  $0,9 \text{ g/cm}^3$ ) nicht unter diesen sinkt. Die Filmbildung führt ferner 20 dazu, daß die Verdampfung brennbarer Flüssigkeiten wirksam verhindert wird. Da die Flammen keinen Nachschub erhalten, können sie schneller gelöscht werden. Gleichzeitig wird ein Wiederentflammen durch in der 25 Nähe befindliche glühende Teile verhindert.

Solche AFFF-Mittel ("aqueous film forming foam") werden daher von den Feuerwehren gegen Brände von Kohlenwasserstoffen (z.B. Benzin) insbesondere auf Flughäfen, 30 durch Militär und in der Mineralölindustrie (Raffinerien) eingesetzt.

Die Wirkung der AFFF-Mittel kommt dadurch zustande, daß die Fluortenside die Oberflächenspannung wässriger Lösungen soweit erniedrigen, daß sie unpolare und mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel benetzen und sich darauf spreiten, obwohl derartige Lösungsmittel zum Teil bedeutend leichter als Wasser sind.

Herkömmliche Kohlenwasserstoff-Netzmittel können in wässriger Lösung die Oberflächenspannung nur auf ca. 10 0,00025 bis 0,00027 N/cm (oder 25-27 nM/m) erniedrigen. Mit speziellen Gemischen von Kohlenwasserstoff-Tensiden vermag man die Oberflächenspannung noch weiter auf 0,00022 bis 0,00024 N/cm zu erniedrigen (Miles et al J.Phys. Chem. 48 1944, S.57). Fluortenside sind in der 15 Lage, die Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung jedoch auf etwa 0,00015 bis 0,0002 N/cm oder 15 bis 20 nM/m vermindern. Synergistische Wirkungen sind mit Gemischen von Fluortensiden und herkömmlichen Kohlenwasserstoff-Tensiden erreichbar (Klevens et al. J.Chem. 20 Phys. 51 1954, S. 1 und Bennett et al Phys.Chem. 65 1961 S. 448).

Wie bereits erwähnt können fluortensidhaltige wässrige Lösungen auf der Oberfläche flüssiger Kohlenwasserstoffe 25 (oder anderer mit Wasser nicht mischbarer Lösungsmittel) spontan spreiten, sofern die Oberflächenspannung unter der kritischen Oberflächenspannung für die Benetzung liegt. Dieses Kriterium ist von Harkins (J.Am.Chem. Soc. 44, 1922, S. 2665) angegeben worden.

30 Die heute an ein AFFF-Mittel gestellten Anforderungen werden in den meisten Ländern von den Hauptverbrauchern, zu denen das Militär zählt, aufgestellt. Die wichtigsten AFFF-Spezifikationen sind daher in der US-Navy Military Specification MIL-F-24385 und deren späteren Ergänzungen 35 niedergelegt.

Beispiele für Fluortenside und damit verträgliche Kohlenwasserstoff-Tenside finden sich in der DE-AS 19 20 625.

Die genannten Feuerlöschmittel wirken somit in zwei Richtungen. Sie dienen einmal als primäre Feuerlöschmittel in Form von Schäumen zum Abdecken des Brandherdes. Da sie filmbildend sind, verhindern sie eine Entwicklung brennbarer Dämpfe und verhindern eine Neuzündung von brennbarem Stoffen oder verhindern - prophylaktisch angewandt - überhaupt eine Entzündung.

Als Maß für die Fähigkeit der Filmbildung und des Abdichtungsvermögens kann die Ausbreitungszeit auf einem bestimmten Kohlenwasserstoff unter Standardbedingungen herangezogen werden. Nachteilig an dieser Methode ist, daß sie strenggenommen nur Aussagen für einen bestimmten Kohlenwasserstoff erlaubt. Andererseits ist von Vorteil, daß bei dieser Methode das interessierende Verhalten des Löschmittels in einem praxisnahen Test erfaßt wird. Im Brandfall hängt nämlich die Geschwindigkeit mit der bei einem Brand der Löschschaum und der Film in die äußeren Ecken der Brandflächen gelangen kann, direkt von der beobachteten Meßgröße ab. Ferner bedingen kurze Ausbreitungszeiten auch eine gute Abdichtung durch den Wasserfilm.

Neben der Ausbreitungszeit des Löschmittels sind für die Charakterisierung eines Löschschaumes in erster Linie noch die Schaumstabilität (z.B. gemessen als Wasserhalbziel nach DIN 14 272) und die Verschäumungszahl in der Feuerlöschtechnik von Bedeutung. Beide Kenngrößen werden an frisch hergestelltem Schaum gemessen. Für das Aufschäumen sind verschiedene Methoden möglich. Das gewählte Verfahren soll jedoch innerhalb einer Meßreihe beibehalten werden:

Das Volumen des frisch bereiteten Schaumes wird gemessen. Die Verschäumungszahl ergibt sich dann als Verhältnis Volumen Schaum : Volumen Ausgangslösung.

Frisch herstellter Schaum wird beobachtet und dabei die Wasserabscheidung als Funktion der Zeit gemessen. Die Zeit, in der die Hälfte der ursprünglich eingesetzten wässrigen Phase wieder ausgeschieden wurde, wird als Wasserhalbzeit 5 notiert.

Bei der Änderung der Zusammensetzung von Feuerlöschkonzentraten mit dem Ziel der Verbesserung der Eigenschaften hat es sich gezeigt, daß die obengenannten drei 10 Kenngrößen sich häufig gegensätzlich entwickeln. Z.B. kann man leicht die Verschäumung verbessern, erhält dann jedoch eine Verschlechterung der Ausbreitungszeit oder umgekehrt. Ähnlich kann man die Schaumqualität und Schaummenge durch Erhöhen des Tensidanteils im Löschmittel 15 verbessern; jedoch hatte man bisher wenig Möglichkeiten um die Ausbreitungszeit positiv zu beeinflussen.

Es bestand daher die Aufgabe, Schaumkonzentrate mit verbesselter Ausbreitungszeit zu schaffen, die hohe Schaumstabilität aufweisen und die im Schwer- und Mittelschaumbereich einsetzbar sind. 20

Es wurden nun filmbildende Schaumlöschkonzentrate gefunden, die Wasser, mindestens 1 Kohlenwasserstofftensid und 25 mindestens ein damit verträgliches Fluortensid erhalten, die gekennzeichnet sind durch einen geringen Gehalt an aliphatischen Carbonsäuren der Formel  $C_nH_{2n+1}COOH$  mit  $n = 7$  bis 9 oder deren Salze.

30 Durch einfache Versuche läßt sich jeweils die Menge an Carbonsäure feststellen, die den günstigsten Effekt aufweist. Im allgemeinen reichen Gehalte an aliphatischen Carbonsäuren von 0,01 bis 4 Gew.-% (bezogen auf die Summe von Kohlenwasserstoff-Tensid und Fluortensid) aus.

Es lassen sich verzweigte und unverzweigte aliphatische Carbonsäuren, sei es in reiner Form, sei es in Form von Gemischen, verwenden. Bevorzugt sind die Nonansäuren, insbesondere die verzweigten Nonansäuren. Die aliphatischen 5 Carbonsäuren können in Form der freien Säuren oder auch als Salze einwertiger Basen, beispielsweise in Form der Alkali- oder Ammoniumsalze eingearbeitet werden.

Neben Wasser, Tensiden und Carbonsäuren können die 10 erfindungsgemäßen Schaumkonzentrate noch andere Zusätze wie z.B. Frostschutzmittel, Schaumstabilisatoren, Konservierungsstoffe oder Korrosionsschutzmittel enthalten.

15 Unter Verträglichkeit der Tenside soll hier verstanden werden, daß fluorhaltige und fluorfreie Tenside nicht unter Bildung eines inaktiven Produktes reagieren. Ein nicht-ionisches fluoraliphatisches Tensid kann mit einem nicht-ionischen, einem ionischen 20 oder einem kationischen Kohlenwasserstoff-Tensid gemischt werden; in gleicher Weise ist ein nicht-ionisches Kohlenwasserstofftensid mit allen drei Arten des Fluortensids verträglich. Ein kationisches Tensid ist jedoch häufig nicht verträglich mit einem anionischen Netzmittel.

25 Die Zusätze der aliphatischen Carbonsäuren sind bei allen Typen von filmbildenden Feuerlöschkonzentraten wirksam. Sowohl Fluortensid wie Kohlenwasserstoff-Tensid können kationisch, anionisch, amphotero (betaeinisch) oder 30 nicht-ionisch sein. Es ist jedoch bevorzugt wenn das Kohlenwasserstofftensid kationisch, betainisch oder nicht-ionisch ist und auch das Fluortensid kationisch, betainisch oder nicht-ionisch ist.

35 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Der Einfluß von geringen Zusätzen an Isononansäure zu einem handelsüblichen Feuerlöschmittel ist der folgenden Tabelle zu entnehmen. Dabei bedeutet FC 206 ein von der 5 Firma 3M Deutschland GmbH vertriebenes Handelsprodukt, das neben Wasser und Frostschutzmittel noch Kohlenwasserstoff- und Fluortenside enthält.

		Ausbreitungs-zeit	Verschäumungs-zeit	Wasser- halbzeit
10	FC 206 + 0 % i-Nonansäure	2 sec	6	5,5 min
15	FC 206 + 0,3 % i-Nonansäure	1,7 sec	5,8	5,1 min
	FC 206 + 0,6 % i-Nonansäure	2,5 sec	5,8	4 min

20

Es ergibt sich, daß im optimalen Bereich von 0 bis 0,3 Gew.-% Isononansäure die Ausbreitungszeit positiv beeinflußt wird, ohne daß die anderen Qualitätsparameter stark beeinträchtigt werden. Es ergibt sich ferner, daß im vorliegenden Fall ein Zusatz von 0,6 Gewichtsprozent Isononansäure zu hoch ist, da die Ausbreitungszeit verschlechtert wird.

Beispiel 2

30 Ein Feuerlöschkonzentrat der folgenden Zusammensetzung  
 0,75 % Fluortensid  $(C_7F_{15}CF=CH-CH_2)^{(+)}N(CH_3)_2C_2H_4OH)SO_4CH_3^{(-)}$   
 0,75 % Fluortensid  $C_7F_{15}CF=CH-CH_2^{(-)}N(CH_3)_2C_2H_4OSO_3^{(+)}$   
 4 % Dimethylkokosfettaminoxid (30 %ig, Rest Wasser)  
 20 % Butyldiglykol  
 35 74,5 % Trinkwasser

wurde mit steigenden Mengen Isononansäure versetzt. Der Einfluß eines Zusatzes von 0 bis 2 Gewichtsprozent an Isononan-

säure zu diesem Feuerlöschkonzentrat auf die genannten Parameter ist aus der Figur ersichtlich. Der optimale Bereich für die Ausbreitungszeit liegt zwischen 0,05 und 1,8 Gew.-%, während für die Verschäumung die optimalen Werte bei 0,5 bis 1 % zu finden sind. Für die Wasserhalbwelt ist ein aus-  
5 geprägtes Maximum bei etwa 0,8 Gew.-% (zwischen 0,5 und 1 Gew.-%) zu erkennen.

Auf der linken Ordinate der Figur ist die Ausbreitungszeit (Sekunden) auf der Abszisse die Konzentration (Gew.-%) an i-Nonansäure  
10 in der Gesamtmaschung angegeben. Kurve 1 stellt den Gang der Wasserhalbwelt (WHZ) in Minuten, Kurve 2 die Ausbreitungszeit in Sekunden und Kurve 3 die Verschäumungszahl (VZ) in Abhängigkeit von der Konzentration der i-Nonansäure dar.

15

### Beispiel 3

Ein Löschkonzentrat mit der unten angegebenen Rezeptur auf Basis von Alkylsulfat wurde mit steigenden Mengen an i-Nonansäure versetzt. Die jeweiligen Ausbreitungszeiten  
20 werden gemessen.

Es ergaben sich folgende Werte:

Ausgangsrezeptur	9,3 sec
+ 0,3 Gew.-% i-Nonansäure	5,7 sec
+ 0,5 Gew.-% i-Nonansäure	4,3 sec
25 + 1 Gew.-% i-Nonansäure	4,7 sec

### Rezeptur

17	% Butyldiglykol
6,5	% essigsäures Triäthanolamin
30 4	% $\begin{array}{c} \text{C}_{12}-\text{OSO}_3 \\ \text{C}_{14}-\text{OSO}_3 \end{array} \begin{array}{c} (-) \\ (-) \end{array} \begin{array}{c} \text{HN}^{(+)} \\ \} \end{array} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$
	0,75 % $\text{C}_{7\text{F}_{15}}\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} (+) \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3 \end{array} (-)$
	0,75 % $\text{C}_{7\text{F}_{15}}\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} (+) \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \text{CH}_3\text{SO}_4^-$
35	<u>ca. 71</u> % Trinkwasser
	100 %

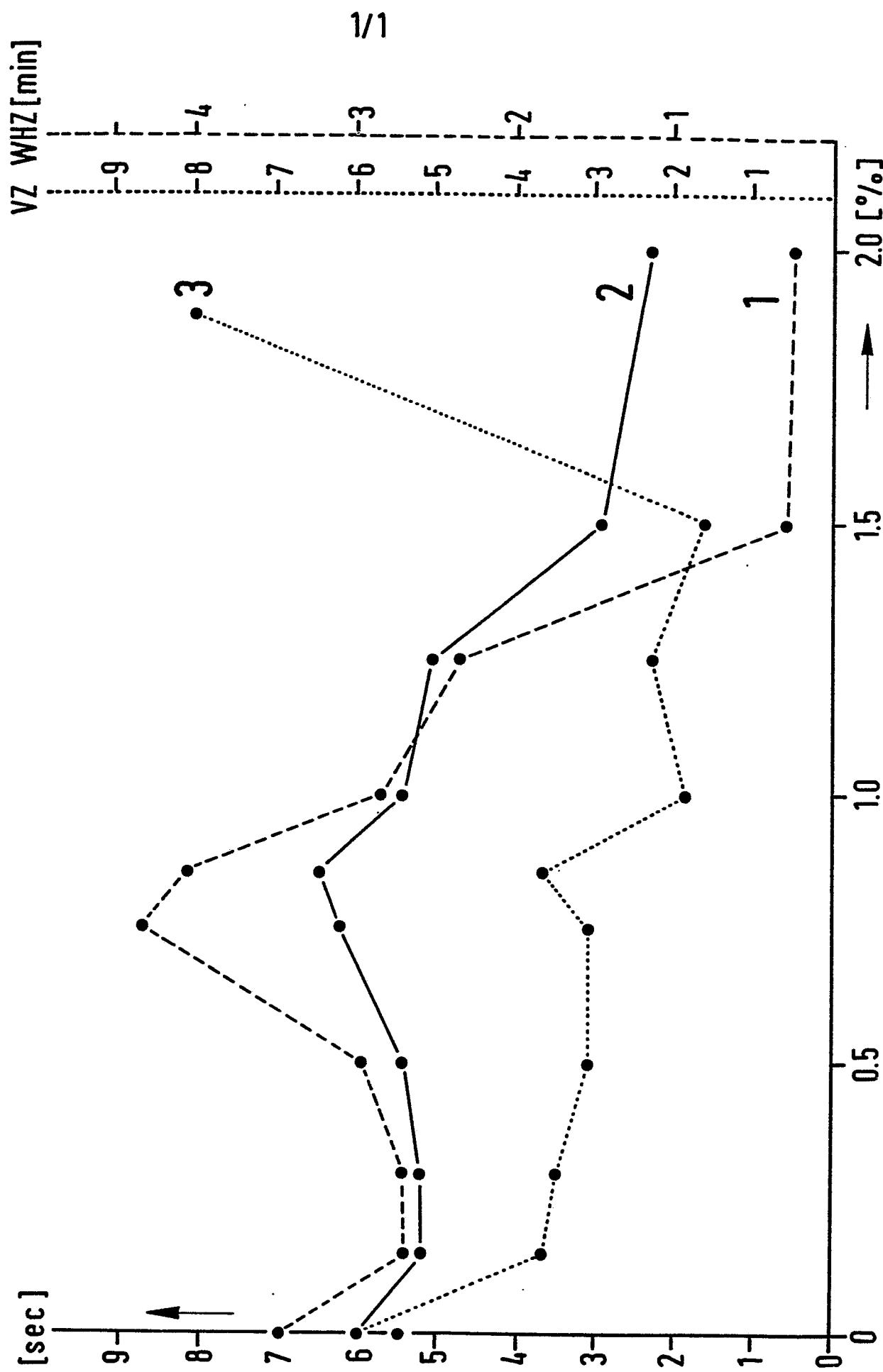
Methode zur Bestimmung der Ausbreitungszeit

- In eine Petrischale (Innendurchmesser 139 mm, Höhe innen 18 mm) werden 100 ml Cyclohexan eingefüllt. Etwa 5 mm
- 5      über dem Zentrum der Flüssigkeitsoberfläche befindet sich die Auslauföffnung der abnehmbaren Spitze einer Eppendorf-Pipette.
- Das zu untersuchende Feuerlöschkonzentrat wird mit 2 Teilen destilliertem Wasser verdünnt. Von der entstehenden Lösung lässt man 0.1 ml durch die Spitze frei auf die Cyclohexan-Oberfläche tropfen. Man beobachtet im schrägen einfallenden Licht den sich ausbreitenden Film. Die Zeit vom Auftreten des 1. Tropfens der Schaummittellösung bis zur Ausdehnung des Films über die ganze Oberfläche wird
- 10     als Ausbreitungszeit gemessen.
- 15

PATENTANSPRÜCHE

1. Filmbildendes Schaumlöschkonzentrat, enthaltend Wasser, mindestens ein Kohlenwasserstoff-Tensid und mindestens ein damit verträgliches Fluortensid, gekennzeichnet durch einen geringen Gehalt an aliphatischen Carbonsäuren der Formel  $C_n H_{2n+1} COOH$  mit  $n = 7$  bis  $9$  oder deren Salze.  
5
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an aliphatischen Carbonsäuren  $0,01$  bis  $4$  Gew.-% (bezogen auf die Summe von Kohlenwasserstoff-Tensid und Fluortensid) beträgt.  
10
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Carbonsäure eine Nonansäure ist.  
15
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstofftensid kationisch, betainisch oder nicht-ionisch ist.  
20
5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluortensid kationisch, betainisch oder nicht-ionisch ist.  
25
6. Verwendung des Mittels gemäß Anspruch 1 zum Löschen von brennenden Kohlenwasserstoffen.  
30
7. Verfahren zum Löschen von brennenden, flüssigen Kohlenwasserstoffen, wobei man die brennende Fläche mit einem Schaum bedeckt, der aus einer nicht brennbaren Gasphase und einer wässrigen Phase besteht, die Kohlenwasserstoff-Tensid und Fluortensid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Phase außerdem  $0,01$  bis  $4$  Gew.-% (bezogen auf die Summe von Kohlenwasserstoff-Tensid und Fluortensid) einer aliphatischen Carbonsäure der Formel  $C_n H_{2n+1} COOH$  mit  $n = 7$  bis  $9$  oder deren Salze enthält.  
35

0049442





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0049442

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 7665

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 433 346</u> (HOCHIKI)  * Patentansprüche * ---	1	A 62 D 1/02
D/A	<u>DE - A - 1 920 625</u> (MINNESOTA MINING)  * Patentansprüche *  -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.):
			A 62 D 1/02 A 62 D 1/04
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie. übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	19.01.1982	MERGONI	