



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 208 682 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.12.89

(51) Int. Cl.⁴ : **A 62 D 1/02**

(21) Anmeldenummer : **85901410.2**

(22) Anmeldetag : **27.02.85**

(86) Internationale Anmeldenummer :
PCT/EP 85/00070

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO/8504109 (26.09.85 Gazette 85/21)

(54) **Verfahren zur Brandbekämpfung.**

(30) Priorität : **15.03.84 DE 3409602**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.01.87 Patentblatt 87/04

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **13.12.89 Patentblatt 89/50**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
CH-A- 520 511
DE-A- 2 134 973
DE-A- 2 325 357
DE-A- 2 330 571

(73) Patentinhaber : **I.F.P. Holdings Limited**
1-3 Seale Street
St. Heller Jersey (GB)

(72) Erfinder : **CORDES, Hilda**
Bruchdamm 10
D-2803 Weyhe (DE)
Erfinder : **ACHILLES, Ernst**
Im Steinbügel 26
D-6000 Frankfurt (DE)

(74) Vertreter : **Görtz, Dr. Fuchs, Dr. Luderschmidt Patentanwälte**
Abraham-Lincoln-Strasse 7 Postfach 46 60
D-6200 Wiesbaden (DE)

EP 0 208 682 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Brandbekämpfung unter Verwendung eines flüssigen Schaumlöschmittels, das mindestens einen Halogenkohlen(wasser)stoff und ein Schaummittel enthält und das sich über weite Distanzen fördern läßt.

Aus der DE-A 23 30 571 ist bereits ein flüssiges Schaumlöschmittel bekannt, das aus einem oder zwei Halogenkohlenwasserstoff(en) und einem Schaummittel zur Brandbekämpfung besteht.

Es sind weitere Schaumlöschmittel bekannt, bei denen die Bildung des Schaumes durch ein Schaumrohr unter Zumischung von Luft oder CO₂ zum Löschmittel hervorgerufen wird. Derartige Schaumlöschmittel kommen nachteiligerweise in Form von Schaum am Brandherd an, was bedeutet, daß das Schaummittel gegebenenfalls über einen längeren Weg in bereits verschäumter Form zum Brandherd zu fördern ist. Diese bekannten Schaummittel erlauben nur einen geringen Abstand des Schaumrohres zu den Flammfronten. Trotz der Verwendung von Hitzeschutzanzügen ist es daher den Rettungsmannschaften häufig nicht möglich, nahe genug an den Brandherd heranzukommen.

Aus der CH-A-520 511 ist bereits ein flüssiges Schaumlöschmittel bekannt, enthaltend mindestens einen Emulgator, das zum Feuerlöschen über größere Entfernungen geeignet ist, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 1,2-Dibromtetrafluoräthan enthält.

Aus der DE-A-2 134 973 ist bereits eine schäumbare Zusammensetzung zur Feuerbekämpfung bekannt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie folgendes enthält: ein Schäummittel, Wasser, eine flammhemmende halogenhaltige Verbindung mit einem Siedepunkt von -100 bis +200 °C und ein oberflächenaktives Mittel, welches eine endständige aliphatische Perfluorokohlenstoffkette mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen aufweist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Brandbekämpfung der eingangs genannten Art zu schaffen, das auf effektive Weise eine Brandbekämpfung, insbesondere eine Bekämpfung von Treibstoffbränden oder dergleichen ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 gelöst.

Weitere Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Brandbekämpfung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Löschmittel umfaßt ein flüssiges oder wässriges Schaumlöschmittel, das Halogenkohlenwasserstoffe enthält und bei dem als Schaummittel Tenside vorgesehen sind. Die Halogenkohlenwasserstoffe sind derart in das Schaummittel eingebracht, daß ein gelartiges oder wässriges homogenes Schaumlöschmittel entsteht. Mit Wasser vermischt ergibt sich eine Löschemulsion, die

überraschendenweise erst am Brandherd aufschäumt. Das Halogenkohlenwasserstoffgemisch entfaltet vorteilhafterweise erst am Brandherd seine volle Wirkung, indem es das Schaummittel erst am Brandherd zum Verschäumen bringt. Die sich aus Emulgationströpfchen ergebenden Schaumbläschen sind mit einem quasi Inertgas gefüllt, so daß jede Rückzündgefahr ausgeschlossen ist.

Das wässrig aussehende oder gelartige Schaumlöschmittel wird in einem bestimmten Verhältnis dem Löschwasser unter Bildung einer Emulsion zugegeben und in Form eines Vollstrahles oder Sprühstrahles wie Wasser auf den Brandherd gebracht. Erst im bzw. am Brandherd kommt es aufgrund der am Brandherd vorhandenen Energie bzw. Hitze durch Verdampfen der Halogenkohlenwasserstoffanteile zur Schaumbildung selbst.

Ein weiterhin überraschender Effekt ist die Haftfähigkeit des flüssigen Schaumlöschmittels, das an senkrechten Wänden kaum abfließt und das eine wirksame Brandbekämpfung auch an senkrechten Wänden ermöglicht.

Durch die sich als überraschend gezeigte Wirkung des flüssigen Schaumlöschmittels, erst am Brandherd selbst durch die Hitzeenergie aufzuschäumen, ist es ohne weiteres möglich, das Schaumlöschmittel über weite Distanzen zu fördern; damit ist die Anwendung des flüssigen Schaumlöschmittels auch über größere Abstände ohne weiteres möglich und eine gezielte Brandherdbekämpfung erreichbar.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert.

Das flüssige Schaumlöschmittel weist mindestens einen Halogenkohlenwasserstoff, einen Stabilisator und ein Schaummittel auf. Das Schaumlöschmittel enthält 20 bis 90 Gewichtsprozent Fluorchlorkohlenwasserstoff oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe und als Rest das Schaummittel. Als Schaummittel werden Tenside verwendet. Besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Fluortensiden als Schaummittel herausgestellt. Als Fluortensid wird eine amphotere Fluoralkylaminokarbonsäure oder ein anionisches Fluoralkylnatriumsulfonat verwendet. Generell bestehen die benutzten Fluortenside aus anionischen Perfluoralkylverbindungen. Die Fluortenside sind auf der Basis von Perfluoralkansulfonaten aufgebaut.

Nach einer weiteren Ausführungsform enthält das flüssige Schaumlöschmittel vorzugsweise Korrosionsinhibitoren und/oder Puffer und/oder Frostschutzmittel. Als Frostschutzmittel werden beispielsweise Glykole, als Puffer Amine und als Korrosionsinhibitoren z. B. das Na-Salz des Mercaptobenzothiazol eingesetzt. Der Einsatz von Frostschutzmittel kann notwendig sein, wenn das Löschmittel im Winter in ungeheizten Räumen lagern muß. Puffer halten den pH-Wert stabil und

Korrosionsinhibitoren helfen die in den Löschar-maturen enthaltenen Materialien wie Eisen, Kupfer und Messing zu schützen.

Zur Einarbeitung des oder der Fluorchlorkohlenwasserstoffe in das oder die Tenside wird als Stabilisator ein Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und Mischpolymerisat und als Lösungsvermittler Butyldiglykol benutzt. Besonders vorteilhaft ist die Einarbeitung von Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und Mischpolymerisaten zu sehen. Durch ihre solubilisierende und konsistenzgebende Wirkung ist eine stabile Einarbeitung des spezifisch schwereren Halogenkohlenwasserstoffes möglich. Das so entstandene Schaumlöschmittel zeichnet sich durch besondere Stabilität gegenüber polaren Lösungsmittelbränden und Treibstoffbränden aus.

Als Halogenkohlenwasserstoffgemisch oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe werden vorzugsweise das niedrigsiedende Dichlortetrafluorethan mit einem Siedepunkt von 3,6 °C und das demgegenüber höher siedende Trichlortrifluorethan mit einem Siedepunkt von 47,6 °C verwendet.

Die bei dem flüssigen Schaumlöschmittel vorgesehenen Fluortenside sind Perfluoralkylverbindungen. Als Schaummittel werden Tenside, synthetische Schaummittel und AFFF-Schaummittel eingesetzt. Die AFFF Schaummittel bestehen aus reinen Fluortensid-Schaumtypen auf Wasserbasis, wie z. B. Light Water. Wesentlich für das flüssige Schaumlöschmittel ist der Einsatz von Fluorchlorkohlenwasserstoff oder Fluorchlorkohlenwasserstoffen in Verbindung mit den vorgenannten Schaummitteln in Form von Tensiden bzw. Fluortensiden.

Im folgenden werden Beispiele der Zusammensetzung des flüssigen Schaummittels angegeben.

1. Beispiel

5 % Fluoralkylnatriumsulfonat
1 % Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und Mischpolymerisat
2 % Butyldiglykol
10 % Fluorchlorkohlenwasserstoffgemisch
ergibt ein homogenes wäbr. aussehendes Schaumlöschmittel mit
82 % Wasser gemischt, ergibt dies die fertige Löschemulsion

2. Beispiel

5 % Fluoralkylaminocarbonsäure
1 % Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und Mischpolymerisat
2 % Butyldiglykol
10 % Fluorchlorkohlenwasserstoffgemisch
ergibt ein homogenes wäbr. aussehendes Schaumlöschmittel mit
82 % Wasser gemischt, ergibt dies die fertige Löschemulsion

3. Beispiel

6 % Light Water FC 206

1,5 % Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und Mischpolymerisat

10 % Fluorchlorkohlenwasserstoffgemisch
ergibt ein gelartiges Schaumlöschmittel mit
5 82,5 % Wasser vermischt, ergibt dies die fertige Löschemulsion

4. Beispiel

10 6 % Light Water FC 203
1 % Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und Mischpolymerisat
10 % Fluorchlorkohlenwasserstoffgemisch
ergibt ein homogenes, wässrig aussehendes Schaumlöschmittel mit
15 83 % Wasser vermischt, ergibt dies die fertige Löschemulsion

5. Beispiel

20 5 % Light Water FC600 Typ ATC
0,3 % Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und Mischpolymerisat
5 % Fluorchlorkohlenwasserstoffgemisch
ergibt ein gelartiges Schaumlöschmittel mit
25 89,7 % Wasser vermischt, ergibt dies die fertige Löschemulsion

Der Vollständigkeit halber wird im folgenden noch ein Beispiel angegeben, das nicht unter den anliegenden Anspruch 1 fällt.

30

Beispiel

35 10 % Fluoralkylnatriumsulfonat
10 % Fluorchlorkohlenwasserstoffgemisch
2 % Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und Mischpolymerisat
ergibt ein gelartiges Schaumlöschmittel mit
78 % Wasser gemischt, ergibt dies die fertige Löschemulsion.

40

Die Erprobung der flüssigen Schaumlöschmittel gemäß den vorstehend angegebenen Beispielen an einem 4 m² Normfeuer hat Löschzeiten von maximal 18 Sekunden bei einem Verbrauch von circa 8 Litern flüssiger Schaumlöschemulsion maximal ergeben. Mit dieser Löschemulsion ließen sich große Wurfweiten, vergleichbar mit Wasser, erreichen, sodaß es möglich war, den Brandherd aus grosser Entfernung zu bekämpfen. Die niedrigsiedende Komponente der verwendeten Fluorchlorkohlenwasserstoffe, nämlich das Dichlortetrafluoräthan im Fluorkohlenwasserstoffgemisch bewirkt, daß bereits beim Passieren der Flammfronten ein Schaum auf der Oberfläche verbleibt, sodaß ein Absinken der noch nicht zum Verdampfen gebrachten höher siedenden Kohlenwasserstoffe vermieden wird. Der benutzte Fluorchlorkohlenwasserstoff oder die verwendeten Fluorchlorkohlenwasserstoffe, die auch als Fluorchlorkohlenwasserstoffgemisch bezeichnet werden können, entfalten damit erst am Brandherd die volle Wirkung, wobei das Verschäumen erst am Brandherd erfolgt und sich die Emulgationströpfchen durch Verdampfen der quasi Inertgas Schaumbläschen ergeben, wodurch eine Rück-

50

55

60

65

zündgefahr praktisch auszuschließen ist. Die Emulgationströpfchen bestimmen die Bläschengröße. Die Schaumbildung wird dadurch hervorgerufen, daß der Fluorchlorkohlenwasserstoff durch Hitze verdampft. Das Fluorchlorkohlenwasserstoffgemisch ist in Form von ganz kleinen Tröpfchen in dem Schaumlöschmittel enthalten. Jedes Tröpfchen Fluorchlorkohlenwasserstoff verdampft erst durch die vorhandene Energie am Brandherd. Jedes dieser kleinen Fluorchlorkohlenwasserstoffbläschen ist mit einem Tensidfilm mit geringer Oberflächenspannung ummantelt, weshalb durch die Tröpfchengröße in dem flüssigen Schaumlöschmittel die Größe der Bläschen im entstehenden Schaum vorgegeben ist. Dadurch bildet sich überraschenderweise ein feinporiger Schaum von großer Haftfähigkeit. Dadurch, daß jedes Schaumbläschen mit einem quasi Inertgas gefüllt ist, wird jede Rückzündgefahr ausgeschlossen, solange eine Schaumdecke vorhanden ist.

Mit dem flüssigen Schaumlöschmittel wird vorteilhafterweise die Herstellung von Schaum mittels eines Schaumrohres oder der Beimischung von Luft oder CO₂ zum Löschmittel vermieden; vielmehr wird der Schaum durch das einemulgierte quasi inerte Treibgas von selbst durch Einwirkung der am Brandherd vorhandenen Hitze gebildet. Der niedrig siedende Anteil des Fluorkohlenwasserstoffgemisches erzeugt ein erstes schnelles Aufspringen der Bläschen, sodaß die Löschemulsion, die schwerer als Wasser ist, auf Treibstoffen und Lösungsmitteln schwimmt. Der bei Temperaturen über den normalen Umgebungstemperaturen siedende Anteil des Fluorkohlenwasserstoffgemisches, beispielsweise in Form von Trichlortrifluoräthan erzeugt bei Einwirkung von Wärme den eigentlichen Schaum. Jede Schaumblase entspricht einem Emulsionströpfchen, sodaß der Schaum sehr feinporig und gleichmäßig wird, sodaß er eine ausgezeichnete Haftfähigkeit an senkrechten Strukturen erhält.

Die Herstellung des flüssigen Schaumlöschmittels erfolgt durch inniges Einrühren von Stabilisatoren, Lösungsvermittlern und Fluorkohlenwasserstoffgemisch zum Schaummittel unter Bildung einer homogenen Lösung oder einer gelartigen Form über einen Zeitraum von etwa 10 Minuten bei Raumtemperatur. Nach einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird der Fluorkohlenwasserstoff gemeinsam mit dem Stabilisator und dem Lösungsvermittler mit dem oder den Tensid(en) langsam so lange zusammen verrührt, bis ein Gel oder eine homogene wässrige Phase entsteht. Das Gel oder die wässrige Phase werden dem Löschwasser in einem Verhältnis von 1 : 99 bis 20 : 80 unter Bildung der Emulsion beige mischt. Die bei bekannten Schaumlöschmitteln notwendige Verwendung von zusätzlichen Treibmitteln wie Luft oder CO₂ erübrigt sich bei dem flüssigen Schaumlöschmittel völlig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Brandbekämpfung unter Verwendung eines flüssigen Schaumlöschmittels, das mindestens einen Halogenkohlen(wasser)stoff und ein Schaummittel enthält und das sich über weite Distanzen fördern läßt, dadurch gekennzeichnet,

a. daß zunächst 20 bis 90 Gew% Fluorchlorkohlenwasserstoffe mit Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und -Mischpolymerisaten als Stabilisatoren und Tensiden als Schaummittel zusammen solange verrührt werden, bis ein Gel oder eine homogene Lösung vorliegt,

b. daß dann das Gel. bzw. die homogene Lösung mit Löschwasser im Verhältnis 1 : 99 bis 20 : 80 unter Bildung einer Löschemulsion vermischt wird und

c. daß dann die Löschemulsion zur Bildung des Löschschaums in Form eines Vollstrahls oder Sprühstrahls auf den Brandherd gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tenside Fluortenside verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluortensid eine amphotere Fluoralkylaminokarbonsäure oder ein anionisches Fluoralkylnatriumsulfonat verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß Fluortenside aus anionenaktiven Perfluoralkyl-Verbindungen verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß Fluortenside auf der Basis von Perfluoralkansulfonat verwendet werden.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Schaumlöschmittel Korrosionsinhibitoren und/oder Puffer und/oder Frostschutzmittel verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einarbeitung des oder der Fluorchlorkohlenwasserstoffe(s) in das Fluortensid Butyldiglykol als Lösungsvermittler eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluorchlorkohlenwasserstoff(e) niedrig siedendes Dichlortetrafluoräthan mit Siedepunkt 3,6 °C und ein höher siedendes Trichlortrifluoräthan mit einem Siedepunkt von 47,6 °C verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Propylenoxid-Ethylenoxid-Block und -Mischpolymerisate zur Herstellung des Gels bzw. der homogenen Lösung in einer Menge von 2,9 bis 9,1 Gew.% verwendet werden.

Claims

1. Process for fire fighting, using a liquid foam fire-extinguishing agent which contains at least one halogenated hydrocarbon and a foaming agent and which can be conveyed over long distances, characterized

a. in that first 20 to 90 % by weight of

fluorochlorohydrocarbons and propylene oxide/ethylene oxide block and mixed polymers as stabilizers and surfactants as foaming agents are stirred together until a gel or a homogeneous solution is present,

b. in that the gel or the homogeneous solution is then mixed with fire extinguishing water in a ratio of 1 : 99 to 20 : 80, forming a fire-extinguishing emulsion, and

c. in that the fire-extinguishing emulsion is then applied to the seat of the fire to form the fire-extinguishing foam in the form of a full jet or sprayed jet.

2. Process according to Claim 1, characterized in that fluoro surfactants are used as the surfactants.

3. Process according to Claim 2, characterized in that an amphoteric fluoralkylaminocarboxylic acid or an anionic sodium fluoralkylsulphonate is used as the fluoro surfactant.

4. Process according to Claim 2 or 3, characterized in that fluoro surfactants comprising anion-active perfluoralkyl compounds are used.

5. Process according to Claim 3 or 4, characterized in that fluoro surfactants based on perfluoralkanesulphonate are used.

6. Process according to one of the preceding claims, characterized in that corrosion inhibitors and/or buffers and/or antifreezing agents are used in the foam fire-extinguishing agent.

7. Process according to one of the preceding claims, characterized in that for incorporation of the fluorochlorohydrocarbon(s) into the fluoro surfactant, butyldiglycol is used as an aid to solution.

8. Process according to one of the preceding claims, characterized in that low-boiling dichlorotetrafluoroethane having a boiling point of 3.6 °C and a higher-boiling trichlorotrifluoroethane having a boiling point of 47.6 °C are used as the fluorochlorohydrocarbon(s).

9. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the propylene oxide/ethylene oxide block and mixed polymers are used to prepare the gel or the homogeneous solution in an amount of 2.9 to 9.1 % by weight.

Revendications

1. Procédé pour lutter contre l'incendie en utilisant un agent extincteur moussant liquide qui contient au moins un halogéno(hydro)carbure et un agent moussant et qui peut être propulsé sur

de grandes distances, caractérisé en ce que

a. on agite d'abord 20 à 90 % en poids de fluorochlorohydrocarbures avec des polymères séquencés et copolymères d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène comme stabilisants et des tensio-actifs comme agents moussants ensemble jusqu'à formation d'un gel ou d'une solution homogène,

b. on mélange ensuite le gel ou la solution homogène avec l'eau d'extinction dans le rapport de 1 : 99 à 20 : 80 avec formation d'une émulsion extinctrice, et

c. on amène ensuite l'émulsion extinctrice pour former la mousse extinctrice, sous la forme d'un jet plein ou d'un jet pulvérisé, sur le foyer d'incendie.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des fluorotensio-actifs comme tensio-actifs.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme fluorotensio-actif un acide fluoroalcoylaminocarboxylique amphotère ou un fluoroalcoylsulfonate de sodium anionique.

4. Procédé suivant la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on utilise des fluorotensio-actifs consistant en perfluoroalcoyl-dérivés anioniques.

5. Procédé suivant la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on utilise des fluorotensio-actifs à base de perfluoroalcanesulfonate.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise des inhibiteurs de corrosion et/ou des tampons et/ou des antigels dans l'agent extincteur moussant.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise du butyldiglycol comme agent de solubilisation pour l'incorporation du ou des fluorochlorohydrocarbures dans le fluorotensio-actif.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise comme fluorochlorohydrocarbures du dichlorotétrafluoroéthane à bas point d'ébullition ayant un point d'ébullition de 3,6 °C et un trichlorotrifluoroéthane à point d'ébullition plus élevé ayant un point d'ébullition de 47,6 °C.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise les polymères séquencés et copolymères d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène en une quantité de 2,9 à 9,1 % en poids pour la préparation du gel ou de la solution homogène.