



(11) **EP 1 888 185 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**29.10.2008 Patentblatt 2008/44**

(51) Int Cl.:  
**A62D 1/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **06755234.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2006/062378**

(22) Anmeldetag: **17.05.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2006/122946 (23.11.2006 Gazette 2006/47)**

(54) **VERWENDUNG VON WÄSSRIGEN DISPERSIONEN VON WASSERLÖSLICHEN UND/ODER IN  
WASSER QUELLBAREN POLYMEREN IN LÖSCHMITTELN UND VERFAHREN ZUR  
BEKÄMPFUNG VON BRÄNDEN**

USE OF AQUEOUS DISPERSIONS OF WATER-SOLUBLE AND/OR WATER-SWELLABLE  
POLYMERS IN EXTINGUISHING AGENTS AND METHOD FOR FIGHTING FIRES

UTILISATION DE DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYMERES SOLUBLES DANS L'EAU ET/OU  
POUVANT GONFLER DANS L'EAU ET PROCEDE DE LUTTE CONTRE LES INCENDIES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI  
SK TR**

(30) Priorität: **19.05.2005 DE 102005023800**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.02.2008 Patentblatt 2008/08**

(73) Patentinhaber: **BASF SE  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **ZIEMER, Antje**  
**68199 Mannheim (DE)**  
• **MUKHERJEE, Pulakesh**  
**68309 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-20/05014115 DE-A1- 10 338 828**  
**US-A- 3 229 769 US-A- 4 380 600**  
**US-A- 4 929 655 US-A- 5 190 110**  
**US-A- 5 605 970**

**EP 1 888 185 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren Polymeren in Löschmitteln und ein Verfahren zur Bekämpfung von Bränden mit wässrigen Löschmitteln, die mindestens ein Polymer enthalten.

**[0002]** Aus der US-A 3,229,769 ist bekannt, dass man beispielsweise die Ausbreitung von Feuer in Wäldern eindämmen bzw. verhindern kann, indem man die an ein Feuer angrenzenden Bezirke von entflammaren Materialien mit einem feinteiligen Beschichtungsmittel überzieht, das als wesentlichen Bestandteil in Wasser gequollene, vernetzte Polymere enthält. Die Polymeren haben ein hohes Wasseraufnahmevermögen, z.B. bis zu 1040 g Wasser pro g Polymer. Sie sind in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% im Löschmittel enthalten. Als Polymere kommen beispielsweise vernetzte Polyacrylamide oder Alkalimetall- bzw. Ammoniumsalze von vernetzten Polyacrylsäuren in Betracht.

**[0003]** Aus der US-A 3,976,580 ist bekannt, ein wässriges Gel aus Polyacrylamid und Bentonit zur Bekämpfung von Feuer zu verwenden. Die Mischung kann beispielsweise in Form eines trockenen Pulvers gelagert und bei der Anwendung als Feuerlöschmittel in einen Wasserstrom z.B. in einen Feuerlöschschlauch dosiert und zusammen mit dem Löschwasser zur Brandbekämpfung eingesetzt werden.

**[0004]** Aus der EP-A 649 669 ist ein Löschmittel bekannt, dass sowohl als Trockenlöschmittel und wie auch als Löschmittelzusatz in Wasser anwendbar ist. Das Löschmittel besteht im wesentlichen aus pulverförmigen, Hydrogele bildenden Polymeren und mindestens einem Stoff mit großer Oberflächenstruktur und/oder kapillarem und/oder faserigem Aufbau. Die Löschmittel können gegebenenfalls einen Klebstoff enthalten, um die Haftung der Hydrogele auf dem Brandherd zu verbessern.

**[0005]** Weitere Verfahren und Vorrichtungen zur Brandbekämpfung unter Verwendung von superabsorbierenden Polymeren und Wasser sind aus der US-A 5,849,210 und der US-B 6,786,286 bekannt.

**[0006]** Bei der Verwendung von Hydrogelen wie insbesondere superabsorbierenden Polymeren (SAP) zur Brandbekämpfung besteht die Gefahr, dass die Hydrogele verklumpen und dadurch zu einer Störung bei der Brandbekämpfung führen. Im Extremfall kann sogar die Funktionstüchtigkeit der Brandbekämpfungsvorrichtung nicht mehr gegeben sein. Weiterhin ist die Handhabbarkeit der Systeme beschränkt. Durch Einsatz geringer Mengen an Hydrogel erfolgt eine starke Viskositätssteigerung, die nicht mehr handhabbar ist. Das Herstellen der Mischung aus gequollenem SAP ist ebenfalls schwierig.

**[0007]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für die Bekämpfung von Bränden, die mit Wasser gelöscht werden können, ein Mittel zur Verfügung zu stellen, dass die Viskosität von Wasser erhöht und/oder die Verdunstung von Wasser verlangsamt, jedoch praktisch nicht zur Klumpenbildung führt, lagerstabil und leicht handhabbar ist.

**[0008]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren und wasserlöslichen Neutralisationsmitteln als Zusatz zu wässrigen Löschmitteln.

**[0009]** Unter einem wässrigen Löschmittel soll in erster Linie Wasser verstanden werden, das gegebenenfalls zusätzlich mindestens ein Flammenschutzmittel, einen Farbstoff und/oder ein Netzmittel enthalten kann. Als Flammenschutzmittel kommen beispielsweise Ammoniumpolyphosphat, polybromierten Biphenyle (PBB), polybromierte Diphenylether (PBDE), Tetrabrombisphenol-A (TBBA), Chlorparaffine und Antimontrioxid, Alkalisilikate und -borate, Hamstoffgemische, Dicyandiamid und organische Phosphate in Betracht. Als Netzmittel eignen sich alle oberflächenaktiven Stoffe wie ethoxylierte Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen im Molekül, ethoxylierte Phenole und/oder ethoxylierte Polyole wie Glycerin oder Polyethylenglykole.

**[0010]** Die Herstellung der Löschmittel kann diskontinuierlich nach einem Batch-Verfahren oder auch kontinuierlich erfolgen. Beispielsweise verdünnt man eine wässrige Dispersion eines wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren mit Wasser auf eine Polymerkonzentration von höchstens 5 Gew.-% und stellt die entstehende wässrige Lösung durch Zugabe mindestens eines wasserlöslichen Neutralisationsmittels auf einen pH-Wert von mindestens 5,5 ein. Vorzugsweise verdünnt man die wässrige Polymerdispersion, indem man sie gleichzeitig aber getrennt von der Zugabestelle der Polymerdispersion mit dem Neutralisationsmittel in Wasser einbringt und die entstehende Mischung rührt. Das Neutralisationsmittel kann jedoch auch in dem zum Verdünnen eingesetzten Wasser vorgelegt oder nach Zugabe der Polymerdispersion dosiert werden. Man kann jedoch die Polymerdispersion beispielsweise kontinuierlich in einer Mischkammer oder in einer Mehrstoffdüse unter Einwirkung eines Scherfeldes mit Wasser verdünnen und gleichzeitig mindestens ein wasserlösliches Neutralisierungsmittel zufügen. Der pH-Wert des wässrigen Löschmittels liegt vorzugsweise in dem Bereich von 6 bis 13, insbesondere bei 7 bis 12.

**[0011]** Die Polymerkonzentration des wässrigen Löschmittels beträgt meistens 0,01 bis 2,5 Gew.-%. Sie liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,1 bis 2,0 Gew.-%. Diese Löschmittel haben beispielsweise eine Viskosität von mindestens 1000 mPas bis zu 100.000 mPas, meistens liegt die Viskosität der Löschmittel oberhalb von 3 000 mPas, vorzugsweise oberhalb von 5 000 mPas und insbesondere oberhalb von 10 000 mPas. Die Viskositätsangaben beziehen sich auf die Messung mit einem Brookfield R/S Rheometer, Spindel V40203T01, bei 20 UpM und einer Temperatur von 23°C.

**[0012]** Die erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Löschmittel haben beispielsweise gegenüber Löschmitteln, die einen Superabsorber enthalten, den Vorteil, dass sie längere Zeit - auch bei höheren Temperaturen, z.B. 80°C - ohne einen praktisch messbaren Viskositätsabbau gelagert werden können. Die erfindungsgemäßen Löschmittel sind pumpbar. Sie können daher z.B. in der Nähe eines Brandherdes aus einem Vorratsbehälter gepumpt und auf das zu löschende Material gesprüht werden. Eine andere Anwendungsmöglichkeit besteht darin, die erfindungsgemäßen Löschmittel aus einem Druckbehälter, der unter einem Stickstoffdruck von beispielsweise 10 bar steht, über ein Ventil auf brennendes Material zu sprühen, um den Brand zu löschen.

**[0013]** Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Bekämpfung von Bränden mit wässrigen Löschmitteln, die mindestens ein Polymer enthalten, wobei man eine wässrige Dispersion von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren und mindestens ein wasserlösliches Neutralisationsmittel jeweils kontinuierlich so mit Wasser mischt, dass die Mischung einen Polymergehalt von höchstens 5 Gew.-% und einen pH-Wert von mindestens 5,5 hat und sie unmittelbar zur Brandbekämpfung einsetzt.

**[0014]** Das Verfahren zur Bekämpfung von Bränden mit wässrigen Löschmitteln, die mindestens ein Polymer enthalten, kann auch diskontinuierlich ausgeführt werden, indem man zur Brandbekämpfung eine wässrige Mischung einsetzt, die erhältlich ist durch diskontinuierliches Mischen einer wässrigen Dispersion von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren und mindestens eines wasserlöslichen Neutralisationsmittels mit Wasser, wobei der Polymergehalt der Mischung höchstens 5, vorzugsweise höchstens 2,5 Gew.-% und der pH-Wert mindestens 5,5, vorzugsweise mindestens 7,5 beträgt.

**[0015]** Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A 4,380,600; EP-A 183 466; US-A 5,605,970; WO 97/34933 und DE-A 103 38 828. Solche Dispersionen sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man wasserlösliche anionische Monomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen in einer wässrigen Lösung polymerisiert, die mindestens ein anderes Polymer und gegebenenfalls mindestens ein Neutralsalz als Stabilisator für die entstehende Polymerdispersion enthält.

**[0016]** Bevorzugt werden wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren, die erhältlich sind durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren in einer wässrigen Lösung, die frei von Neutralsalzen ist und als Stabilisator mindestens ein anderes wasserlösliches Polymer aus der Gruppe der Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole, Polyvinylimidazole, wasserlöslichen Stärken, thermisch, oxidativ oder enzymatisch abgebauten Stärken, kationisch oder anionisch modifizierten Stärken, Maltodextrin und Polydiallyldimethylammoniumchlorid enthält.

**[0017]** Insbesondere kommen die aus der DE-A 103 38 828 bekannten wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren in Betracht, die erhältlich sind durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren in einer wässrigen Lösung, die frei von Neutralsalzen ist und als Stabilisator mindestens ein wasserlösliches Polymer aus den Gruppen

(a) Pffropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000 und

(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin

enthält.

**[0018]** Außerdem werden erfindungsgemäß solche wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren bevorzugt eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren in einer wässrigen Lösung, die frei von Neutralsalzen ist und als Stabilisator mindestens ein wasserlösliches Polymer aus den Gruppen

(a) Pffropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Polyalkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole

und

(b) wasserlösliche Copolymere aus

- (b1) nichtionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (b2) kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls
- (b3) anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten kationischen Monomeren größer ist als der der anionischen Monomeren

enthält.

**[0019]** Zu den bevorzugt eingesetzten wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren gehören außerdem Dispersionen, die durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren in einer wässrigen Lösung, die frei von Neutralsalzen ist und als Stabilisator mindestens ein wasserlösliches Polymer aus den Gruppen

- (a) Pffropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Poly-alkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole

und

- (b)

- (i) Homo- und Copolymerisate aus anionischen Monomeren,
- (ii) Copolymerisate aus anionischen und kationischen und gegebenenfalls neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren und
- (iii) Copolymerisate aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat

enthält.

**[0020]** Als ethylenisch ungesättigte, anionische Monomere kommen beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Itaconsäure und/oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren in Betracht. Zu den bevorzugt eingesetzten anionischen Monomeren gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von Polymerisaten auf Basis von Acrylsäure. Die anionischen Monomeren können entweder allein zu Homopolymerisaten oder auch in Mischung untereinander zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Beispiele hierfür sind die Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Methacrylsäure und/oder Maleinsäure.

**[0021]** Die Polymerisation der anionischen Monomeren kann jedoch auch in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchführt. Diese Monomeren können nichtionisch sein oder aber eine kationische Ladung tragen. Beispiele für solche Comonomere sind Acrylamid, Methacrylamid; Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Dialkylaminopropyl(meth)acrylate, Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Vinylformamid, Vinylimidazol und quaterniertes Vinylimidazol. Basische Monomere wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, z.B. Dimethylaminoethylacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat, können sowohl in Form der freien Basen als auch in teilweise oder in vollständig neutralisierter oder in beispielsweise mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylhalogeniden quaternierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Die Comonomeren werden bei der Herstellung der anionischen Polymerisate beispielsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die entstehenden Polymeren wasserlöslich sind und eine anionische Ladung aufweisen. Bezogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren beträgt die Menge an nichtionischen und/oder kationischen Comonomeren z.B. 0 bis 99, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%.

**[0022]** Bevorzugte Copolymere sind beispielsweise Copolymerisate aus 25 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 75 bis 10 Gew.-% Acrylamid. Besonders bevorzugt sind Homopolymerisate von Acrylsäure, die durch radikalische Polymerisation von Acrylsäure in Abwesenheit von anderen Monomeren erhältlich sind sowie Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die durch Copolymerisieren von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von Pentaerythrittriallylether, N,N'-Divinylethylenhamstoff, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose oder Mannose oder Triallylamin sowie Mischungen dieser Verbindungen herstellbar sind.

**[0023]** Die Polymerisation kann zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt werden. Man

erhält dann Copolymere mit einer höheren Molmasse als beim Polymerisieren der anionischen Monomeren in Abwesenheit eines Vernetzers. Der Einbau eines Vernetzers in die Polymeren führt außerdem zu einer verringerten Löslichkeit der Polymeren in Wasser. In Abhängigkeit von der Menge an einpolymerisiertem Vernetzer werden die Polymeren wasserunlöslich, sind jedoch in Wasser quellbar. Zwischen vollständiger Löslichkeit der Polymeren in Wasser und dem Quellen der Polymeren in Wasser gibt es fließende Übergänge. Vernetzte Copolymere haben aufgrund ihres Quellvermögens in Wasser ein hohes Wasseraufnahmevermögen.

**[0024]** Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die über mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül verfügen. Solche Verbindungen werden beispielsweise bei der Herstellung vernetzter Polyacrylsäuren wie superabsorbierenden Polymeren eingesetzt, vgl. EP-A 858 478, Seite 4, Zeile 30 bis Seite 5, Zeile 43. Beispiele für Vernetzer sind Triallylamin, Pentaerythrittriallether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenhamstoff, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether oder mindestens zwei Vinylgruppen aufweisende Vinylether von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Sorbitol, 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Diethylenglykol und von Zuckern wie Saccharose, Glucose, Mannose, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen wie Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandiolmethacrylat, Butandioladiacrylat, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten von 300 bis 600, ethoxylierte Trimethylenpropantriacyrylate oder ethoxylierte Trimethylenpropantrimethacrylate, 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanoltrimethacrylat, Pentaerythrittriacyrylat, Pentaerythrittetraacyrylat und Triallylmethylammoniumchlorid. Falls bei der Herstellung der anionischen Dispersionen Vernetzer eingesetzt werden, so betragen die jeweils verwendeten Mengen an Vernetzer beispielsweise 0,0005 bis 5,0, vorzugsweise 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren. Bevorzugt verwendete Vernetzer sind Pentaerythrittriallether, N,N'-Divinylethylenhamstoff, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose oder Mannose und Triallylamin sowie Mischungen dieser Verbindungen.

**[0025]** Die Polymerisation kann zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Kettenüberträgers durchgeführt werden. Man erhält dann Polymere, die eine niedrigere Molmasse besitzen als ohne Kettenüberträger hergestellte Polymere. Beispiele für Kettenüberträger sind Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten wie Dodecylmercaptan, Thiodiglykol, Ethylthioethanol, Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid, Diisopropyldisulfid, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Thioglykolsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobemseinsäure, Thioessigsäure und Thioharnstoff, Aldehyde, organische Säuren wie Ameisensäure, Natriumformiat oder Ammoniumformiat, Alkohole wie insbesondere Isopropanol sowie Phosphorverbindungen, z.B. Natriumhypophosphit. Man kann einen einzigen oder mehrere Kettenüberträger bei der Polymerisation einsetzen. Falls man sie bei der Polymerisation verwendet, setzt man sie beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 5,0, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomeren, ein. Die Kettenüberträger werden vorzugsweise zusammen mit mindestens einem Vernetzer bei der Polymerisation eingesetzt. Durch Variation der Menge und des Verhältnisses von Kettenüberträger und Vernetzer ist es möglich, die Rheologie der entstehenden Polymerisate zu steuern. Kettenüberträger und/oder Vernetzer können bei der Polymerisation beispielsweise im wässrigen Polymerisationsmedium vorgelegt oder zusammen oder getrennt von den Monomeren je nach Fortschreiten der Polymerisation zum Polymerisationsansatz dosiert werden.

**[0026]** Bei der Polymerisation verwendet man üblicherweise Initiatoren, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Natrium- oder Kaliumpersulfat, Redoxkatalysatoren und Azoverbindungen wie 2,2-Azobis(N,N-dimethylenisobutyramidin) dihydrochlorid, 2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid. Die Initiatoren werden in den bei der Polymerisation üblichen Mengen eingesetzt. Bevorzugt werden Azo-starter als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Man kann die Polymerisation jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht initiieren.

**[0027]** Die wässrigen Dispersionen der wasserlöslichen anionischen Polymeren haben eine Polymerkonzentration an anionischen Polymeren von beispielsweise 1 bis 70 Gew.-%, meistens 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 25 und besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%. Sie enthalten mindestens zwei unterschiedliche Gruppen der obengenannten Polymeren (a) und (b) zur Stabilisierung der bei der Polymerisation entstehenden anionischen Polymeren. Die Menge an Stabilisatoren (a) und (b) in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 1 bis 40 Gew.-%, meistens 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%. Die wässrigen Dispersionen haben beispielsweise bei einem pH-Wert von 2,5 Viskositäten in dem Bereich von 200 bis 100 000 mPas, vorzugsweise 200 bis 20 000 mPas, bevorzugt 200 bis 10 000 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel 6, 100 UpM).

**[0028]** Zu den Stabilisatoren der Gruppe (a) gehören Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, sowie außerdem Polyalkylenglykole und ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole.

**[0029]** Polyalkylenglykole werden beispielsweise in der WO 03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Die darin beschriebenen Polyalkylenglykole können entweder direkt als Stabilisator der Gruppe (a) eingesetzt oder

dahingehend modifiziert werden, dass man auf 100 Gewichtsteile der Polyalkylenglykole beispielsweise 10 bis 1000, vorzugsweise 30 bis 300 Gewichtsteile Vinylacetat und/oder Vinylpropionat pfpft. Bevorzugt setzt man als Pfpgrundlage Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht  $M_N$  von 1000 bis 100 000 ein und pfpft darauf Vinylacetat.

**[0030]** Weitere geeignete Stabilisatoren (a) sind die oben bereits erwähnten Polyalkylenglykole sowie die ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykole. Die vorstehend genannten Polymeren haben beispielsweise Molmassen  $M_N$  von 100 bis 100 000, bevorzugt von 300 bis 80 000, besonders bevorzugt von 600 bis 50 000 und insbesondere von 1 000 bis 50 000. Solche Polymere werden beispielsweise in der oben zitierten WO 03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Bevorzugte Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Die Blockcopolymeren können Ethylenoxid und Propylenoxid in beliebigen Mengen und in beliebiger Reihenfolge einpolymerisiert enthalten. Die OH-Endgruppen der Polyalkylen-glykole können gegebenenfalls ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppe vorzugsweise eine Methylgruppe in Betracht kommt.

**[0031]** Besonders bevorzugt eingesetzte Stabilisatoren der Gruppe (a) sind Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Insbesondere bevorzugt sind Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer Molmasse  $M_N$  von 500 bis 20 000 g/mol und einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten von 10 bis 80 mol-%.

**[0032]** Die wasserlöslichen Polymere der Gruppe (a) werden beispielsweise in Mengen von 1 bis 39,5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, bei der Herstellung der Dispersionen eingesetzt.

**[0033]** Als Polymere der Gruppe (b) verwendet man wasserlösliche Copolymere aus

(b1) wasserlöslichen, nichtionischen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

(b2) wasserlöslichen, kationischen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls

(b3) wasserlöslichen, anionischen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

wobei der Anteil der einpolymerisierten kationischen Monomere groer ist als der der anionischen Monomeren.

**[0034]** Beispiele für wasserlösliche, nichtionische Monomere (b1) sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Prinzipiell eignen sich als Monomere der Gruppe (b1) alle nichtionischen, monoethylenisch ungesättigten Monomere, die eine Wasserlöslichkeit von mindestens 100 g/l bei einer Temperatur von 20°C haben. Besonders bevorzugt sind Monomere (b1), die in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sind und klare wässrige Lösungen bilden wie Acrylamid oder N-Vinylformamid.

**[0035]** Wasserlösliche, kationische, monoethylenisch ungesättigte Monomere (b2) sind beispielsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat und Diethylaminopropylmethacrylat, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, N-Vinylimidazol und quaterniertes N-Vinylimidazol. Basische Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat, können sowohl in Form der freien Basen als auch in teilweise oder vollständig mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure und p-Toluol-sulfonsäure neutralisierter Form eingesetzt werden. Die basischen Monomeren können außerdem teilweise oder vollständig mit  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkylhalogeniden und/oder  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkylarylhalogeniden quaterniert sein und in dieser Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die vollständig mit Methylchlorid quaternierten Dimethylaminoethyl(meth)acrylate wie Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid oder Dimethylaminoethylmethacrylat-methochlorid. Die Polymeren der Gruppe (b) können als kationische Gruppe auch Vinylamineinheiten enthalten. Solche Polymeren sind z.B. dadurch erhältlich, dass man N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem anionischen wasserlöslichen Monomer polymerisiert und die Polymeren anschließend unter teilweiser Abspaltung von Formylgruppen zu Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren hydrolysiert.

**[0036]** Die Polymeren der Gruppe (b) können gegebenenfalls noch mindestens ein anionisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b3) einpolymerisiert enthalten. Beispiele für solche Monomere sind die obengenannten anionischen Monomeren, die wasserlösliche Polymere bilden wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itakonsäure sowie die Alkalimetall- und Ammoniumsalze dieser Säuren.

**[0037]** Beispiele für Copolymere der Gruppe (b) sind wasserlösliche Copolymerisate aus

(b1) Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam,

(b2) Dialkylaminoalkylacrylat, Dialkylaminoalkylmethacrylat, partiell oder vollständig neutralisierte Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, quaternierte Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, Dialkyldiallylammoniumhalogenide, N-Vinylimidazol und quaterniertem N-Vinylimidazol und gegebenenfalls

(b3) Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure,

Itakonsäure sowie die Alkalimetall- und Ammoniumsalze dieser Säuren.

**[0038]** Die wasserlöslichen Polymere (b) enthalten beispielsweise

- 5 (b1) 2 bis 90, vorzugsweise 20 bis 80 und besonders bevorzugt 35 bis 70 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers
- (b2) 2 bis 90, vorzugsweise 20 bis 80 und besonders bevorzugt 35 bis 70 mol% mindestens eines kationischen Monomers
- und
- 10 (b3) 0 bis 48,9 mol-%, vorzugsweise 0 bis 30 und besonders bevorzugt 0 bis 10 mol-% mindestens eines anionischen Monomers in einpolymerisierter Form, wobei der Anteil der kationischen Monomereinheiten größer ist als der der anionischen Monomereinheiten.

**[0039]** Einzelne Beispiele für Polymere (b) sind Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylatmethochlorid, Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylmethacrylatmethochlorid; Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylatmethochlorid, Copolymerisate aus Methacrylamid und Dimethylaminoethylmethacrylatmethochlorid, Copolymerisate aus Acrylamid, Dimethylaminoethylacrylatmethochlorid und Acrylsäure, Copolymerisate aus Acrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylatmethochlorid und Methacrylsäure und Copolymerisate aus Acrylamid, Dimethylaminoethylacrylatmethochlorid und Acrylsäure.

**[0040]** Die Polymeren (b) haben beispielsweise einen K-Wert von 15 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150 und besonders bevorzugt 45 bis 110 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 - 64 und 71 - 74 (1932) in 3 gew.-%iger wässriger Kochsaizlösung bei 25°C, einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einem pH-Wert von 7). Die mittlere Molmasse der als Komponente (b) der Stabilisatormischung in Betracht kommenden anionischen Polymeren beträgt beispielsweise bis zu 1,5 Millionen, meistens bis zu 1 Million und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 100 000 (bestimmt nach der Methode der Lichtstreuung).

**[0041]** Die wässrigen Dispersionen enthalten die Polymere der Gruppe (b) beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

**[0042]** Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymerisate enthalten vorzugsweise als Stabilisator eine Kombination aus

(a) mindestens einem Blockcopolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid und

(b) mindestens einem Copolymer aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylatmethochlorid.

**[0043]** Das Copolymer (b) kann gegebenenfalls noch bis zu 5 mol-% Acrylsäure in einpolymerisierter Form enthalten.

**[0044]** Als Komponente (b) von Stabilisatormischungen zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymeren kommen insbesondere auch hydrolysierte Copolymere von Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid sowie die daraus durch partielle oder vollständige Neutralisation mit Alkalimetall- und/oder Ammoniumbasen erhältlichen Salze der Copolymerisate in Betracht. Die Alkylgruppe der Vinylalkylether kann beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Copolymerisate sind erhältlich durch Copolymerisieren von Vinylalkylethern mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Hydrolyse der Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen und gegebenenfalls partielle oder vollständige Neutralisation der Carboxylgruppen. Besonders bevorzugte wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

**[0045]** Weitere geeignete wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind wasserlösliche Stärken aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin. Beispiele für kationisch modifizierte Kartoffelstärken sind die Handelsprodukte Amylofax 15 und Perlbond 970. Eine geeignete anionisch modifizierte Kartoffelstärke ist Perfectamyl A 4692. Hier besteht die Modifizierung im Wesentlichen in einer Carboxylierung von Kartoffelstärke. C\*Pur 1906 ist ein Beispiel für eine enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke und Maltodextrin C 01915 für eine hydrolytisch abgebaute Kartoffelstärke. Von den genannten Stärken wird vorzugsweise Maltodextrin eingesetzt.

**[0046]** Weitere vorzugsweise eingesetzte Polymere der Komponente (b) der Stabilisatormischungen sind Homo- und Copolymerisate mit Molmassen  $M_w$  bis zu 100 000 aus anionischen Monomeren, z.B. Homopolymerisate aus ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren wie insbesondere Homopolymerisate aus Acrylsäure oder Methacrylsäure, oder anderen Säuregruppen enthaltenden Monomeren wie Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren. Die genannten anionischen Monomeren können teilweise oder

vollständig neutralisiert sein. Als Komponente (b) der Stabilisatormischungen kommen auch Copolymerisate aus anionischen Monomeren in Betracht, z.B. Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure sowie Copolymerisate aus Acrylsäure und Itakonsäure.

**[0047]** Weitere geeignete Polymere, die als Komponente (b) der Stabilisatormischungen eingesetzt werden, sind Copolymerisate aus (i) anionischen und (ii) kationischen und gegebenenfalls (iii) neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren. Als (i) anionische Monomere können die im vorstehenden Absatz genannten Monomeren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure.

**[0048]** Beispiele für (ii) kationische Monomere sind wasserlösliche, kationische, monoethylenisch ungesättigte Monomere, die bereits oben bei den Stabilisatoren (b) unter (b2) genannt sind, die eine kationische Ladung tragen, z.B. Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in Form der Salze mit Säuren oder in quaternisierter Form, Dialkyldiallylammoniumhologenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, quaterniertes N-Vinylimidazol.

**[0049]** Beispiele für (iii) neutrale Monomere sind alle Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat und Vinylpropionat.

**[0050]** Weitere als Komponente (b) von Stabilisatormischungen geeignete Polymere sind Copolymerisate aus (i) mindestens einem anionischen Monomer (solche Monomere sind bereits oben beispielhaft angegeben) und (ii) mindestens einem neutralen Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat und Vinylpropionat. Besonders bevorzugt aus dieser Gruppe (b) sind Copolymerisate aus Acrylsäure und Methylacrylat und Copolymerisate aus Acrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Methylacrylat und Styrol.

**[0051]** Die Molmassen M<sub>w</sub> der vorstehend genannten Polymeren liegen beispielsweise in dem Bereich von 1 000 bis 100 000, vorzugsweise 1 500 bis 70 000 und meistens 2 000 bis 30 000 (bestimmt durch Lichtstreuung).

**[0052]** Das Verhältnis der Komponenten (a) und (b) in den Stabilisatormischungen kann in einem weiten Bereich variiert werden. Es kann beispielsweise 50 : 1 bis 1 : 10 betragen. Vorzugsweise wählt man ein Verhältnis von (a) : (b) von mindestens 1,5 : 1, insbesondere von 7 : 1 bis 10 : 1.

**[0053]** Die so erhältlichen stabilen wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymerisaten haben beispielsweise eine Teilchengröße von 0,1 bis 200 µm, vorzugsweise 0,5 bis 70 µm. Die Teilchengröße kann z. B. durch optische Mikroskopie, Lichtstreuung oder Gefrierbruchelktronenmikroskopie bestimmt werden. Die wässrigen Dispersionen werden beispielsweise bei pH-Werten von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 hergestellt. Bei pH-Werten unterhalb von 5 haben Dispersionen mit einem Gehalt an anionischen Polymeren von etwa 5 bis 35 Gew.-% eine relativ niedrige Viskosität.

**[0054]** Für die Anwendung als Löschmittelzusatz ist jedoch eine höhere Viskosität des Löschmittels gewünscht. Beim Verdünnen der so erhältlichen wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen oder in Wasser quellbaren Dispersionen mit Wasser und insbesondere bei teilweiser oder vollständiger Neutralisation der anionischen Gruppen der Polymeren erzielt man eine starke Viskositätserhöhung. Für die erfindungsgemäße Anwendung als Löschmittelzusatz wird daher die wässrige Polymerdispersion zusammen mit mindestens einem Neutralisationsmittel angewendet. Als Neutralisationsmittel kommen beispielsweise eine Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumbase in Betracht. Besonders bevorzugte Neutralisationsmittel sind Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin. Außerdem können alle anderen Amine oder auch Polyamine wie Diethylentriamin, Triethyltetramin, Polyethylenimine und/oder Polyvinylamine als Neutralisationsmittel verwendet werden.

**[0055]** Die Menge an Neutralisationsmittel, die eingesetzt wird, richtet sich im Wesentlichen nach der gewünschten Viskosität, die das Löschmedium haben soll. Diese Viskosität ist abhängig vom pH-Wert des Löschmittels, der vorzugsweise in dem Bereich von 7,5 bis 11 liegt. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass man eine wässrige Dispersion von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren und mindestens ein wasserlösliches Neutralisationsmittel jeweils kontinuierlich so mit Wasser mischt, dass die Mischung, d.h. das Löschmittel, einen Polymergehalt von höchstens 5 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-%, meistens 1,0 bis 2,0 Gew.-%, und einen pH-Wert von mindestens 5,5 und eine Viskosität von höchstens 100 000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel V40203T01, 20 UpM 23°C) hat.

**[0056]** Besonders bevorzugt werden wässrige Dispersionen von anionischen Polymeren eingesetzt, die vernetzt sind. Das Vernetzungsmittel wird meistens während der Polymerisation eingesetzt, so dass man Polymerteilchen erhält, die durchgehend vernetzt sind. Man kann jedoch das Vernetzungsmittel auch für eine Oberflächennachvernetzung der dispergierten Polymerteilchen einsetzen, indem man damit im Anschluß an die Hauptpolymerisation eine Nachvernetzung vornimmt, wobei man auch die Hauptpolymerisation bereits in Gegenwart eines Vernetzers durchführen kann.

**[0057]** Erfindungsgemäß anzuwendende wässrige Polymerdispersionen können beispielsweise folgende anionische Polymere enthalten und in Gegenwart der nachstehend angegebenen Stabilisatorkomponenten (a) und (b) hergestellt werden. Die in der folgenden Übersicht angegebenen Viskositäten der wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen



## EP 1 888 185 B1

bzw. in Wasser quellbaren Polymeren (nachstehend "Emulsion" genannt) wurden in einem Brookfield R/S Rheometer, Spindel V 40203T01, bei 20 UpM und einer Temperatur von 23°C gemessen:

(1) mit ETMPTA (ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat) vernetzte Polyacrylsäure, Stabilisator aus (a) Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6000 und (b) Copolymer aus Vinylmethylether und Maleinsäure; Viskosität der Emulsion: 5 350 mPas;

(2) mit Triallylamin vernetzte Polyacrylsäure, Stabilisator aus (a) Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6000 und (b) Copolymer aus Vinylmethylether und Maleinsäure; Viskosität der Emulsion: 10 250 mPas;

(3) Copolymerisat aus 135 Gew.-Teilen Acrylsäure und 15 Gew.-Teilen Methylacrylat, vernetzt mit 1,5 Gew.-Teilen Triallylamin, Stabilisator aus (a) Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6000 und (b) Copolymer aus Vinylmethylether und Maleinsäure; Viskosität der Emulsion: 5 800 mPas;

(4) Copolymerisat aus 142,5 Gew.-Teilen Acrylsäure und 7,5 Gew.-Teilen Methylacrylat, vernetzt mit 1,5 Gew.-Teilen Triallylamin, Stabilisator aus (a) Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6000 und (b) Copolymer aus Vinylmethylether und Maleinsäure; Viskosität der Emulsion: 21 900 mPas;

(5) Polymerisat aus 174 Gew.-Teilen Acrylsäure und 1 Gew.-Teil Pentaerythrittriallylether (70 gew.-%ig in Wasser), Stabilisator aus (a) 175 g eines Copolymers aus 20,3 Gew.-Teilen Propylenoxid und 14,2 Gew.-Teilen Ethylenoxid und (b) 62,5 Gew.-Teilen einer 40 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 95 Gew.-Teilen Vinylimidazol, das mit Methylchlorid quaterniert ist, und 5 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon; Viskosität der Emulsion: 1 200 mPas;

(6) Polymerisat aus 174 Gew.-Teilen Acrylsäure und 1 Gew.-Teil Pentaerythrittriallylether (70 gew.-%ig in Wasser), Stabilisator aus (a) 175 g eines Copolymers aus 20,3 Gew.-Teilen Propylenoxid und 14,2 Gew.-Teilen Ethylenoxid und (b) 37,5 Gew.-Teilen einer 40 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 50 Gew.-Teilen Vinylimidazol, das mit Methylchlorid quaterniert ist, und 50 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon; Viskosität der Emulsion: 1 850 mPas;

(7) Polyacrylsäure erhältlich durch Polymerisieren von 30 Gew.-Teilen Acrylsäure in Gegenwart von Stabilisator aus (a) 19 Gew.-Teilen eines Pfropfpolymerisates von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6 000 und (b) 17 Gew.-Teilen eines hydrolysierten Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether; Viskosität der Emulsion: 5 950 mPas;

(8) Polymerisat aus 30 Gew.-Teilen Acrylsäure und 0,09 Gew.-Teilen Triallylamin, polymerisiert in Gegenwart eines Stabilisators aus (a) 19 Gew.-Teilen eines Pfropfpolymerisates von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6 000 und (b) 17 Gew.-Teilen eines hydrolysierten Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether; Viskosität der Emulsion: 2 700 mPas;

(9) Homopolymerisat der Acrylsäure aus 30 Gew.-Teilen Acrylsäure, polymerisiert in Gegenwart eines Stabilisators aus (a) 12 Gew.-Teilen Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  600 und (b) 17 Gew.-Teilen eines hydrolysierten Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether; Viskosität der Emulsion: 2 240 mPas;

(10) Homopolymerisat der Acrylsäure aus 30 Gew.-Teilen Acrylsäure, polymerisiert in Gegenwart eines Stabilisators aus (a) 1,5 Gew.-Teilen Polyethylenglykol der Molmasse 900, 16,5 Gew.-Teilen Polyethylenglykol der Molmasse 600 und (b) 18 Gew.-Teilen Polyethylenimin  $M_w$  von 25000, Viskosität der Emulsion: 208 mPas;

(11) Homopolymerisat der Acrylsäure aus 30 Gew.-Teilen Acrylsäure, polymerisiert in Gegenwart eines Stabilisators aus (a) Ester aus Methylpolyethylenglykol des mittleren Molekulargewichts  $M_w$  1000 und Methacrylsäure, der mit dem Na-Salz der Methacrylsäure gepfropft ist, und (b) 17 Gew.-Teilen eines hydrolysierten Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether; Viskosität der Emulsion: 3 650 mPas;

(12) vernetzte Polyacrylsäure aus 30 Gew.-Teilen Acrylsäure und 0,22 Gew.-Teilen Pentaerythrittriallylether (70 %ig), polymerisiert in Gegenwart eines Stabilisators aus (a) 19 Gew.-Teilen eines Pfropfpolymerisates von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6 000 und (b) 17 Gew.-Teilen eines hydrolysierten Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether; Viskosität der Emulsion: 2 900 mPas;

(13) Homopolymerisat der Acrylsäure aus 30 Gew.-Teilen Acrylsäure, polymerisiert in Gegenwart eines Stabilisators aus (a) 19 Gew.-Teilen eines Ppropfpolymerisates von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6 000 und (b) 18 Gew.-Teilen Maltodextrin; Viskosität der Emulsion: 10 500 m Pas;

(14) vernetzte Polyacrylsäure aus 30 Gew.-Teilen Acrylsäure und 0,09 Gew.-Teilen Triallylamin, polymerisiert in Gegenwart eines Stabilisators aus (a) 19 Gew.-Teilen eines Ppropfpolymerisates von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  6 000 und (b) 17 Gew.-Teilen eines hydrolysierten Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether; Viskosität der Emulsion: 3 700 m Pas;

(15) Homopolymerisat der Acrylsäure aus 30 Gew.-Teilen Acrylsäure, polymerisiert in Gegenwart eines Stabilisators aus (a) 18 Gew.-Teilen Butylpolyalkylenglykocopolymer  $M_w$  2000 (Pluriol A2000 PE) und (b) 18 Gew.-Teilen Polyethylenimin  $M_w$  25000; Viskosität der Emulsion: 320 m Pas;

**[0058]** Die Emulsionen ergeben bei der erfindungsgemäßen Anwendung klare Gele, die auch bei höheren Temperaturen lagerstabil sind. Sie haften bei der Brandbekämpfung an senkrechten Flächen und behindern wirksam eine zu schnelle Verdunstung des Löschwassers. Sie eignen sich insbesondere in Löschwasser, das aus einer größeren Höhe auf einen Brandherd ausgebracht wird, z.B. aus einem Hubschrauber.

**[0059]** Die in den Beispielen angegebenen Viskositäten wurden in einem Brookfield R/S Rheometer, Spindel V 40203T01, bei 20 UpM und einer Temperatur von 23°C gemessen. Die Teile bedeuten Gewichtsteile.

#### Beispiele

##### (a) Herstellung einer wässrigen Dispersion von vernetzter Polyacrylsäure

**[0060]** In einer Polymerisationsapparatur, die mit einem Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter einer Stickstoffatmosphäre ausgestattet war, wurden 175 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid, 95,6 g einer 20,92 %igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 35 mol% Acrylamid und 65 mol% Dimethylaminoethylacrylat-Methochlorid und 513,9 g vollständig entsalztes Wasser vorgelegt. Die Mischung wurde fortlaufend gerührt und zunächst 10 Minuten mit Stickstoff durchflutet. Anschließend dosierte man innerhalb von 10 Minuten 174 g Acrylsäure und 1,0 g Pentaerythrittriallylether (70 %ig). Danach gab man 0,2 g Azostarter VA 044 [2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid] in 10 g vollständig entsalztem Wasser zu und spülte mit 10 g Wasser nach. Die Reaktionsmischung wurde dann unter permanentem Durchleiten von Stickstoff auf eine Temperatur von 40°C erwärmt und 5 Stunden bei dieser Temperatur polymerisiert. Danach fügte man 0,3 g Azostarter VA 044 in 10 g vollständig entsalztem Wasser zu, spülte mit 10 g vollständig entsalztem Wasser nach und rührte das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 40°C zur Nachpolymerisation. Man erhielt eine weiße Emulsion, die eine Viskosität von 1 200 m Pas hatte. Sie wird nachstehend mit Dispersion A bezeichnet.

##### (b) Neutralisation und Verdünnen der nach (a) erhaltenen wässrigen Dispersion

##### Beispiel 1

**[0061]** Zu einer wässrigen Lösung von 50 g Triethanolamin in 150 g vollständig entsalztem Wasser gab man unter Rühren 10 g der Dispersion A. Man erhielt eine klar gelöste Probe, die einen pH-Wert von 9,1 und eine Viskosität von 35 000 mPas (gemessen bei 20 UpM) hatte. Die Viskosität dieser Probe betrug bei 150 UpM unter sonst gleichen Messbedingungen 7 900 mPas.

##### Beispiel 2

**[0062]** Zu 180 g vollständig entsalztem Wasser fügte man unter ständigem Rühren zunächst 20 g Triethanolamin und danach 10 g Dispersion A. Man erhielt eine klar gelöste Probe, die einen pH-Wert von 9,5 und eine Viskosität von 36 500 mPas (gemessen bei 20 UpM) hatte. Die Viskosität dieser Probe betrug bei 150 UpM unter sonst gleichen Messbedingungen 8 700 mPas.

##### Beispiel 3

**[0063]** Zu 190 g vollständig entsalztem Wasser fügte man unter ständigem Rühren zunächst 10 g Triethanolamin und danach 10 g Dispersion A. Man erhielt ein Löschmittel, das einen pH-Wert von 8,7 und eine Viskosität von 26 800 mPas (gemessen bei 20 UpM) hatte. Die Viskosität dieser Probe betrug bei 150 UpM unter sonst gleichen Messbedingungen

6 800 mPas. Solche Mischungen sind pumpbar.

#### Beispiel 4

- 5 **[0064]** Zu 180 g vollständig entsalztem Wasser fügte man unter ständigem Rühren zunächst 10 g Triethanolamin und danach 4 g Dispersion A. Man erhielt ein Löschmittel, das einen pH-Wert von 9,2 und eine Viskosität von 36 500 mPas (gemessen bei 20 UpM) hatte. Die Viskosität dieser Probe betrug bei 150 UpM unter sonst gleichen Messbedingungen 8 700 mPas.

#### 10 Beispiel 5

- 15 **[0065]** Zu 170 g vollständig entsalztem Wasser fügte man unter ständigem Rühren zunächst 30 g Triethanolamin und danach 6 g Dispersion A. Man erhielt eine klar gelöste Probe, die einen pH-Wert von 9,5 und eine Viskosität von 36 500 mPas (gemessen bei 20 UpM) hatte. Die Viskosität dieser Probe betrug bei 150 UpM unter sonst gleichen Messbedingungen 8 700 mPas.

#### Beispiel 6

- 20 **[0066]** Man lagerte jeweils Proben von wässrigen Löschmitteln, die nach den Beispielen 4 und 5 hergestellt wurden, unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen (Temperaturen und Zeiten) und bestimmte danach jeweils die Viskosität der gelagerten Proben. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Sie zeigen, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Löschmittel längere Zeit ohne merklichen Viskositätsabbau gelagert werden können.

Tabelle 1

25 Die in der Tabelle angegebenen Viskositäten wurden mit einem Brookfield R/S Rheometer, Spindel V 40203T01, bei 150 UpM und einer Temperatur von 23°C gemessen.  
Proben erhalten nach Beispiel 4

Dauer der Lagerung [h]	Viskosität [mPas] der Probe			
	vor der Lagerung	nach der Lagerung		
0	3300			
1		3378	4267	4342
24		4296	3602	3020
120		3178	2994	2753
Proben erhalten nach Beispiel 5				
Dauer der Lagerung [h]	Viskosität [mPas] der Probe			
	vor der Lagerung	nach der Lagerung		
0	5311			
1		6005	5977	6190
24		6234	5187	4711
120		4797	4441	3336

#### Patentansprüche

- 55 1. Verwendung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren und wasserlöslichen Neutralisationsmitteln als Zusatz zu wässrigen Löschmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine wässrige Dispersion eines wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren mit Wasser auf eine Polymerkonzentration von höch-

stens 5 Gew.-% verdünnt und mit mindestens einem wasserlöslichen Neutralisationsmittel auf einen pH-Wert von mindestens 5,5 einstellt.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des wässrigen Löschmittels 6 bis 13 beträgt.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des wässrigen Löschmittels 7 bis 12 beträgt.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerkonzentration des wässrigen Löschmittels 0,01 bis 2,5 Gew.-% beträgt.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerkonzentration des wässrigen Löschmittels 0,1 bis 2,0 Gew.-% beträgt.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen in einer wässrigen Lösung, die mindestens ein anderes Polymer und gegebenenfalls mindestens ein Neutralsalz als Stabilisator für die entstehende Polymerdispersion enthält.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren in einer wässrigen Lösung, die frei von Neutralsalzen ist und als Stabilisator mindestens ein anderes wasserlösliches Polymer aus der Gruppe der Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole, Polyvinylimidazole, wasserlöslichen Stärken, thermisch, oxidativ oder enzymatisch abgebauten Stärken, kationisch oder anionisch modifizierten Stärken, Maltodextrin und Polydi-allyldimethylammoniumchlorid enthält.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man wasserlösliche und/oder in Wasser quellbare anionische Polymere einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren in einer wässrigen Lösung, die frei von Neutralsalzen ist und als Stabilisator mindestens ein wasserlösliches Polymer aus den Gruppen

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylen-glykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, Copolymerisate aus Alkylpolyalkylen-glykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, Polyalkylenglykole mit Molmassen M<sub>N</sub> von 1000 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen M<sub>N</sub> von 1000 bis 100 000 und

(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin

enthält.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren in einer wässrigen Lösung, die frei von Neutralsalzen ist und als Stabilisator mindestens ein wasserlösliches Polymer aus den Gruppen

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Poly-alkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole und

(b) wasserlösliche Copolymere aus

- (b1) nichtionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (b2) kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls
- (b3) anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten kationischen Monomeren größer ist als der der anionischen Monomeren

enthält.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von wasserlöslichen anionischen Monomeren in einer wässrigen Lösung, die frei von Neutralsalzen ist und als Stabilisator mindestens ein wasserlösliches Polymer aus den Gruppen

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Poly-alkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole

und

(b)

- (i) Homo- und Copolymerisate aus anionischen Monomeren,
- (ii) Copolymerisate aus anionischen und kationischen und gegebenenfalls neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren und
- (iii) Copolymerisate aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat

enthält.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Neutralisationsmittel mindestens eine Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbase einsetzt.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Neutralisationsmittel Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin einsetzt.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wässrige Löschmittel zusätzlich mindestens ein Flammenschutzmittel, einen Farbstoff und/oder ein Netzmittel enthält.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine wässrige Dispersion von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren und mindestens ein wasserlösliches Neutralisationsmittel jeweils kontinuierlich so mit Wasser mischt, dass die Mischung einen Polymergehalt von höchstens 5 Gew.-% und einen pH-Wert von mindestens 5,5 und eine Viskosität von höchstens 100 000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel V40203T01, 20 UpM 23°C) hat.

16. Verfahren zur Bekämpfung von Bränden mit wässrigen Löschmitteln, die mindestens ein Polymer enthalten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine wässrige Dispersion von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren und mindestens ein wasserlösliches Neutralisationsmittel jeweils diskontinuierlich oder kontinuierlich so mit Wasser mischt, dass die Mischung einen Polymergehalt von höchstens 5 Gew.-% und einen pH-Wert von mindestens 5,5 hat und sie unmittelbar zur Brandbekämpfung einsetzt.

## Claims

1. The use of aqueous dispersions of water-soluble and/or water-swelling anionic polymers and water-soluble neutralizing agents as an additive to aqueous extinguishing agents.

2. The use according to claim 1, wherein an aqueous dispersion of a water-soluble and/or water-swella-  
ble anionic polymer is diluted with water to a polymer concentration of not more than 5% by weight and adjusted to a pH of at  
least 5.5 with at least one water-soluble neutralizing agent.
- 5 3. The use according to claim 1 or 2, wherein the pH of the aqueous extinguishing agent is from 6 to 13.
4. The use according to any of claims 1 to 3, wherein the pH of the aqueous extinguishing agent is from 7 to 12.
- 10 5. The use according to any of claims 1 to 4, wherein the polymer concentration of the aqueous extinguishing agent  
is from 0.01 to 2.5% by weight.
6. The use according to any of claims 1 to 5, wherein the polymer concentration of the aqueous extinguishing agent  
is from 0.1 to 2.0% by weight.
- 15 7. The use according to any of claims 1 to 6, wherein aqueous dispersions of water-soluble and/or water-swella-  
ble anionic polymers are used, which dispersions are obtainable by polymerization of water-soluble anionic monomers  
from the group consisting of the ethylenically unsaturated C<sub>3</sub>- to C<sub>5</sub>-carboxylic acids, vinylsulfonic acid, styrenesul-  
fonic acid, acrylamidomethylpropanesulfonic acid, vinylsulfonic acid and/or the alkali metal or ammonium salts  
thereof in an aqueous solution which comprises at least one other polymer and, if appropriate, at least one neutral  
20 salt as a stabilizer for the polymer dispersion formed.
8. The use according to any of claims 1 to 6, wherein aqueous dispersions of water-soluble and/or water-swella-  
ble anionic polymers are used, which dispersions are obtainable by polymerization of water-soluble anionic monomers  
in an aqueous solution which is free of neutral salts and comprises, as a stabilizer, at least one other water-soluble  
25 polymer from the group consisting of the polyethylene glycols, polypropylene glycols, polyvinyl acetates, polyvinyl  
alcohols, polyvinylimidazoles, water-soluble starches, thermally, oxidatively or enzymatically degraded starches,  
cationically or anionically modified starches, maltodextrin and polydiallyldimethylammonium chloride.
- 30 9. The use according to any of claims 1 to 6, wherein water-soluble and/or water-swella-  
ble anionic polymers are used which are obtainable by polymerization of water-soluble anionic monomers in an aqueous solution which is free of  
neutral salts and comprises, as a stabilizer, at least one water-soluble polymer from the groups consisting of  
  
(a) graft polymers of vinyl acetate and/or vinyl propionate on polyethylene glycols, polyethylene glycols end-  
capped at one or both ends with alkyl, carboxyl or amino groups, copolymers of alkylpolyalkylene glycol acrylates  
35 or alkylpolyalkylene glycol methacrylates and acrylic acid and/or methacrylic acid, polyalkylene glycols having  
molar masses M<sub>N</sub> of from 1000 to 100 000, and polyalkylene glycols endcapped at one or both ends with alkyl,  
carboxyl or amino groups and having molar masses M<sub>N</sub> of from 1000 to 100 000  
and  
(b) hydrolyzed copolymers of vinyl alkyl ethers and maleic anhydride in the form of the free carboxyl groups  
40 and in the form of the salts at least partly neutralized with alkali metal hydroxides or ammonium bases, and/or  
a water-soluble starch from the group consisting of cationically modified potato starch, anionically modified  
potato starch, degraded potato starch and maltodextrin.
- 45 10. The use according to any of claims 1 to 6, wherein aqueous dispersions of water-soluble and/or water-swella-  
ble anionic polymers are used, which dispersions are obtainable by polymerization of water-soluble anionic monomers  
in an aqueous solution which is free of neutral salts and comprises, as a stabilizer, at least one water-soluble polymer  
from the groups consisting of  
  
(a) graft polymers of vinyl acetate and/or vinyl propionate on (i) polyethylene glycols or (ii) polyethylene glycols  
50 or polypropylene glycols endcapped at one or both ends with alkyl, carboxyl or amino groups, polyalkylene  
glycols, and polyalkylene glycols endcapped at one or both ends with alkyl, carboxyl or amino groups  
and  
(b) water-soluble copolymers of  
  
(b1) nonionic monoethylenically unsaturated monomers,  
(b2) cationic monoethylenically unsaturated monomers and, if appropriate,  
(b3) anionic monoethylenically unsaturated monomers, the proportion of the cationic monomers incorpo-  
55 rated in the form of polymerized units being greater than that of the anionic monomers.

11. The use according to any of claims 1 to 6, wherein aqueous dispersions of water-soluble and/or water-swella-  
ble anionic polymers are used, which dispersions are obtainable by polymerization of water-soluble anionic monomers  
in an aqueous solution which is free of neutral salts and comprises, as a stabilizer, at least one water-soluble polymer  
from the groups consisting of

(a) graft polymers of vinyl acetate and/or vinyl propionate on (i) polyethylene glycols or (ii) polyethylene glycols  
or polypropylene glycols endcapped at one or both ends with alkyl, carboxyl or amino groups, polyalkylene  
glycols, and polyalkylene glycols endcapped at one or both ends with alkyl, carboxyl or amino groups

and

(b)

(i) homo- and copolymers of anionic monomers,

(ii) copolymers of anionic and cationic and, if appropriate, neutral monomers, the proportion of the anionic  
monomers incorporated in the form of polymerized units being greater than that of the cationic monomers,  
and

(iii) copolymers of at least one anionic monomer and at least one monomer from the group consisting of  
the esters of anionic monomers with monohydric alcohols, styrene, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam,  
N-vinylimidazole, N-vinylformamide, acrylamide, methacrylamide, vinyl acetate and vinyl propionate.

12. The use according to any of claims 1 to 11, wherein the neutralizing agent used is at least one alkali metal, alkaline  
earth metal or ammonium base.

13. The use according to any of claims 1 to 12, wherein the neutralizing agent used is sodium hydroxide solution,  
potassium hydroxide solution, ammonia, ethanolamine, diethanolamine or triethanolamine.

14. The use according to any of claims 1 to 13, wherein the aqueous extinguishing agent additionally comprises at least  
one flameproofing agent, one dye and/or one wetting agent.

15. The use according to any of claims 1 to 14, wherein an aqueous dispersion of water-soluble and/or water-swella-  
ble anionic polymers and at least one water-soluble neutralizing agent are mixed in each case continuously with water  
so that the mixture has a polymer content of not more than 5% by weight and a pH of at least 5.5 and a viscosity of  
more than 100 000 mPa.s (Brookfield viscometer, spindle V40203T01, 20 rpm, 23°C).

16. A method for fighting fires with aqueous extinguishing agents which comprise at least one polymer, wherein an  
aqueous dispersion of water-soluble and/or water-swella-ble anionic polymers and at least one water-soluble neu-  
tralizing agent are mixed in each case continuously with water so that the mixture has a polymer content of not more  
than 5% by weight and a pH of at least 5.5 and said mixture is used immediately for fire fighting.

## Revendications

1. Utilisation de dispersions aqueuses de polymères anioniques solubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau et  
d'agents de neutralisation solubles dans l'eau en tant qu'additif pour des extincteurs aqueux.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**une dispersion aqueuse de polymères anioniques so-  
lubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau est diluée avec de l'eau à une concentration de polymères inférieure  
ou égale à 5 % en poids et ajustée à un pH supérieur ou égal à 5,5 avec au moins un agent de neutralisation soluble  
dans l'eau.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le pH de l'extincteur aqueux est de 6 à 13.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le pH de l'extincteur aqueux  
est de 7 à 12.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** la concentration en polymères  
de l'extincteur aqueux est de 0,01 à 2,5 % en poids.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la concentration en polymères

de l'extincteur aqueux est de 0,1 à 2,0 % en poids.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'on utilise des dispersions aqueuses de polymères anioniques solubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau qui peuvent être obtenus par polymérisation de monomères anioniques solubles dans l'eau du groupe des acides carboxyliques en C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub> à insaturation éthylénique, de l'acide vinylsulfonique, de l'acide styrènesulfonique, de l'acide acrylamidométhylpropanesulfonique et/ou leurs sels de métaux alcalins ou d'ammonium dans une solution aqueuse qui contient au moins un autre polymère et éventuellement au moins un sel neutre en tant que stabilisateur pour la dispersion polymère formée.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'on utilise des dispersions aqueuses de polymères anioniques solubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau qui peuvent être obtenus par polymérisation de monomères anioniques solubles dans l'eau dans une solution aqueuse qui ne contient pas de sels neutres et qui contient en tant que stabilisateur au moins un autre polymère soluble dans l'eau du groupe des polyéthylène glycols, polypropylène glycols, acétates de polyvinyle, alcools polyvinyliques, polyvinylimidazoles, amidons solubles dans l'eau, amidons décomposés thermiquement, oxydativement ou enzymatiquement, amidons modifiés cationiquement ou anioniquement, maltodextrine et chlorure de polydiallyldiméthylammonium.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'on utilise des polymères anioniques solubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau qui peuvent être obtenus par polymérisation de monomères anioniques solubles dans l'eau dans une solution aqueuse qui ne contient pas de sels neutres et qui contient en tant que stabilisateur au moins un polymère soluble dans l'eau des groupes

(a) polymères greffés d'acétate de vinyle et/ou de propionate de vinyle sur des polyéthylène glycols, polyéthylène glycols comportant d'un ou des deux côtés des groupements terminaux alkyle, carboxyle ou amino, copolymères d'acrylates d'alkylpolyalkylène glycol ou de méthacrylates d'alkylpolyalkylène glycol et d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, polyalkylène glycols avec des masses molaires M<sub>N</sub> de 1 000 à 100 000, polyalkylène glycols comportant d'un ou des deux côtés des groupements terminaux alkyle, carboxyle ou amino ayant des masses molaires M<sub>N</sub> de 1 000 à 100 000

et

(b) copolymères hydrolysés d'éthers de vinyle alkyle et d'anhydride d'acide maléique sous la forme des groupements carboxyles libres et sous la forme des sels au moins partiellement neutralisés avec des hydroxydes de métaux alcalins ou des bases d'ammonium et/ou un amidon soluble dans l'eau du groupe de l'amidon de pomme de terre modifié cationiquement, de l'amidon de pomme de terre modifié anioniquement, de l'amidon de pomme de terre décomposé et de la maltodextrine.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'on utilise des dispersions aqueuses de polymères anioniques solubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau qui peuvent être obtenus par polymérisation de monomères anioniques solubles dans l'eau dans une solution aqueuse qui ne contient pas de sels neutres et qui contient en tant que stabilisateur au moins un polymère soluble dans l'eau des groupes

(a) polymères greffés d'acétate de vinyle et/ou de propionate de vinyle sur (i) des polyéthylène glycols ou (ii) des polyéthylène glycols ou des polypropylène glycols comportant d'un ou des deux côtés des groupements terminaux alkyle, carboxyle ou amino, des polyalkylène glycols, des polyalkylène glycols comportant d'un ou des deux côtés des groupements terminaux alkyle, carboxyle ou amino

et

(b) des copolymères solubles dans l'eau de

(b1) monomères non ioniques à insaturation monoéthylénique,

(b2) monomères cationiques à insaturation monoéthylénique et éventuellement

(b3) monomères anioniques à insaturation monoéthylénique, la proportion de monomères cationiques incorporés par polymérisation étant supérieure à celle de monomères anioniques.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'on utilise des dispersions aqueuses de polymères anioniques solubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau qui peuvent être obtenus par polymérisation de monomères anioniques solubles dans l'eau dans une solution aqueuse qui ne contient pas de sels neutres et qui contient en tant que stabilisateur au moins un polymère soluble dans l'eau des groupes



(a) polymères greffés d'acétate de vinyle et/ou de propionate de vinyle sur (i) des polyéthylène glycols ou (ii) des polyéthylène glycols ou des polypropylène glycols comportant d'un ou des deux côtés des groupements terminaux alkyle, carboxyle ou amino, des polyalkylène glycols, des polyalkylène glycols comportant d'un ou des deux côtés des groupements terminaux alkyle, carboxyle ou amino

et

(b)

(i) des homo et copolymères de monomères anioniques,

(ii) des copolymères de monomères anioniques et cationiques et éventuellement neutres, la proportion de monomères anioniques incorporés par polymérisation étant supérieure à celle de monomères cationiques et

(iii) des copolymères d'au moins un monomère anionique et d'au moins un monomère du groupe des esters de monomères anioniques avec des alcools monovalentes, du styrène, de la N-vinylpyrrolidone, du N-vinylcaprolactame, du N-vinylimidazol, du N-vinylformamide, de l'acrylamide, du méthacrylamide, de l'acétate de vinyle et du propionate de vinyle.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisée en ce qu'**au moins une base de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'ammonium est utilisée en tant qu'agent de neutralisation.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** de la soude caustique, de l'hydroxyde de potassium, de l'ammoniac, de l'éthanolamine, de la diéthanolamine ou de la triéthanolamine est utilisée en tant qu'agent de neutralisation.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** l'extincteur aqueux contient également au moins un agent ignifuge, un colorant et/ou un agent de réticulation.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce qu'**une dispersion aqueuse de polymères anioniques solubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau et d'au moins un agent de neutralisation soluble dans l'eau est mélangée avec de l'eau respectivement de manière continue de manière à ce que le mélange présente une teneur en polymères inférieure ou égale à 5 % en poids et un pH supérieur ou égal à 5,5 et une viscosité inférieure ou égale à 100 000 mPas (viscosimètre de Brookfield, fuseau V40203T01, 20 trs/min 23 °C).

16. Procédé de lutte contre les incendies avec des extincteurs aqueux qui contiennent au moins un polymères, **caractérisé en ce qu'**une dispersion aqueuse de polymères anioniques solubles dans l'eau et/ou gonflables dans l'eau et d'au moins un agent de neutralisation soluble dans l'eau est mélangée avec de l'eau respectivement de manière continue ou discontinue de manière à ce que le mélange présente une teneur en polymères inférieure ou égale à 5 % en poids et un pH supérieur ou égal à 5,5 et à ce qu'elle puisse immédiatement être utilisée pour lutter contre les incendies.

## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3229769 A [0002]
- US 3976580 A [0003]
- EP 649669 A [0004]
- US 5849210 A [0005]
- US 6786286 B [0005]
- US 4380600 A [0015]
- EP 183466 A [0015]
- US 5605970 A [0015]
- WO 9734933 A [0015]
- DE 10338828 A [0015] [0017]
- EP 858478 A [0024]
- WO 03046024 A [0029] [0030]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **H. FIKENTSCHER.** *Cellulose-Chemie*, 1932, vol. 13, 58-6471-74 [0040]