



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 920**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06755234 .9**

96 Fecha de presentación : **17.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1888185**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.02.2008**

54

Título: **Empleo de dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua, en agentes extintores y método para la lucha contra incendios.**

30

Prioridad: **19.05.2005 DE 10 2005 023 800**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2009**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2009**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Ziemer, Antje y**  
**Mukherjee, Pulakesh**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 314 920 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Empleo de dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua, en agentes extintores y método para la lucha contra incendios.

5

La invención se refiere al empleo de dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua, en agentes extintores y un método para la lucha contra incendios con agentes extintores acuosos, los cuales contienen por lo menos un polímero.

10

A partir de la US-A 3,229,769 se conoce que, por ejemplo, se puede controlar o bien impedir la propagación del fuego en bosques revistiendo con un recubrimiento finamente dividido un distrito de materiales inflamables adyacente a un incendio, recubrimiento que contiene como componente esencial un polímero entrelazado, hinchado en agua. Los polímeros tienen una alta capacidad de absorción de agua, por ejemplo hasta 1.040 g de agua por g de polímero. Ellos están presentes en el agente extintor en una cantidad de 0,01 a 5% en peso. Como polímeros, entran en consideración por ejemplo poliacrilamidas entrelazadas o sales de metales alcalinos o bien de amonio de ácidos poliacrílicos entrelazados.

15

20

De la US-A 3,976,580 se conoce un gel acuoso de poliacrilamida y bentonita para emplear en la lucha contra el fuego. La mezcla puede almacenarse por ejemplo en forma de un polvo y ser dosificada durante la aplicación como agente extintor del fuego en una corriente de agua, por ejemplo en una manguera de extinción de fuego y ser usado con el agua de extinción para la lucha contra los incendios.

25

De la EP-A 649 669 se conoce un agente extintor que es aplicable en agua como agente extintor seco así como también como suplemento del agente extintor. El agente extintor consiste esencialmente en polímeros en forma de polvo que forman hidrogeles y por lo menos un material con una alta estructura superficial y/o construcción capilar y/o fibrosa. En dado caso, los agentes extintores pueden contener un pegamento, para mejorar la adhesión de los hidrogeles sobre el foco de incendio.

30

De la US-A 5,849,210 y la US-B 6,786,286 se conocen otros métodos y dispositivos para la lucha contra los incendios, mediante el empleo de polímeros superabsorbentes y agua.

35

En el empleo de hidrogeles como en particular polímeros superabsorbentes (PSA) para la lucha contra los incendios existe el peligro de que los hidrogeles se aglomeren y que ello genere una perturbación durante la lucha contra el incendio. En casos extremos, incluso el dispositivo de lucha contra incendios podría ya no ser operativo. Además, se limita la capacidad de manipulación del sistema. Durante el empleo de pequeñas cantidades de un hidrogel ocurre un fuerte incremento de la viscosidad, la cual ya no es manipulable. Asimismo, la producción de la mezcla de PSA hinchable es difícil.

40

La invención sirve de base para el objetivo de luchar contra los incendios que pueden ser extinguidos con agua, poner a disposición un medio para aumentar la viscosidad del agua y/o retardar la evaporación del agua, el cual sin embargo no conduce prácticamente a la formación de grumos, es estable al almacenamiento y es fácil de manipular.

45

Se logra el objetivo acorde con la invención con el empleo de dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua y medios neutralizantes solubles en agua como aditivos a los agentes extintores acuosos.

50

Como agente extintor acuoso debe entenderse en primer lugar agua, la cual dado el caso puede contener adicionalmente por lo menos un ignífugo, un colorante y/o un humectante. Como ignífugos entran por ejemplo en consideración polifosfato de amonio, bifenilos polibromados (BPB), difeniléteres polibromados (DEPB), tetrabromobisfenol-A (TB-BA), cloroparafina y trióxido de antimonio, silicatos y boratos alcalinos, mezclas de urea, dicianodiamida y fosfatos orgánicos. Como agentes humectante son adecuados todos los materiales superficialmente activos como alcoholes etoxilados con por lo menos 12 átomos de carbono en la molécula, fenoles etoxilados y/o polioles etoxilados como glicerina o polietilenglicoles.

55

La producción del agente extintor puede ocurrir en forma discontinua de acuerdo a un método de lote o también en forma continua. Por ejemplo, se diluye una dispersión acuosa de un polímero aniónico hinchable en agua y/o soluble en agua, con agua hasta una concentración de polímero de como máximo 5% en peso y se ajusta la solución acuosa formada mediante adición de por lo menos un agente neutralizante soluble en agua hasta un valor de pH de por lo menos 5,5. Preferiblemente, se diluye la dispersión acuosa de polímero, en lo que ella se incorpora simultáneamente aunque en forma separada de la colocación adicional de la dispersión polimérica con el agente neutralizante, en agua y se agita la mezcla originada. Sin embargo, el agente neutralizante puede también estar presente en el agua empleada para dilución o ser dosificado después de la adición de la dispersión de polímero. Sin embargo, también se puede diluir con agua la dispersión de polímero por ejemplo de modo continuo en una cámara de mezcla o en una boquilla de mezcla bajo el efecto de un panel de corte y añadir simultáneamente por lo menos un agente neutralizante soluble en agua. El valor de pH del agente extintor acuoso está preferiblemente en el rango de 6 a 13, en particular de 7 a 12.

60

65

Comúnmente, la concentración de polímero del agente extintor acuoso es de 0,01 a 2,5% en peso. Ella está preferiblemente en el rango de 0,1 a 2,0% en peso. Este agente extintor tiene por ejemplo una viscosidad de por lo menos

## ES 2 314 920 T3

1.000 mPas hasta 100.000 mPas, por lo común la viscosidad del agente extintor está por encima de 3.000 mPas, preferiblemente por encima de 5.000 mPas y en particular por encima de 10.000 mPas. Los datos de viscosidad se refieren a la medida con un reómetro Brookfield R/S, aguja V40203T01, a 20 rpm y una temperatura de 23°C.

5 Frente a los agentes extintores que contienen un superabsorbente, por ejemplo, el agente extintor acuoso a ser empleado acorde con la invención tiene la ventaja de poder ser almacenado por tiempos más largos -y también a temperaturas más altas como por ejemplo 80°C- sin una degradación prácticamente mensurable de la viscosidad. Los agentes extintores acordes con la invención pueden ser movidos con bombas. De allí que ellos puedan ser bombeados por ejemplo en la cercanía del foco de un incendio desde un recipiente de provisión y ser atomizados sobre el material  
10 extinguir. En ello también existe otra posibilidad de aplicación, atomizar con una válvula sobre el material que arde el agente extintor acorde con la invención desde un recipiente a presión, el cual está bajo una presión de nitrógeno de por ejemplo 10 bar, para extinguir el incendio.

Además, es un objeto de la invención un método para la lucha contra los incendios con agentes extintores acuosos,  
15 los cuales contienen por lo menos un polímero, donde se mezcla con agua de manera continua en cada caso una dispersión acuosa de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua y por lo menos un agente neutralizante soluble en agua, de modo que la mezcla tiene un contenido de polímero de como máximo 5% en peso y un valor de pH de por lo menos 5,5 y se emplea inmediatamente para la lucha contra el incendio.

20 El método para luchar contra los incendios con agentes extintores acuosos, los cuales contienen por lo menos un polímero, puede ser también ejecutado de manera discontinua, en el que para la lucha contra el incendio se emplea una mezcla acuosa, la cual es obtenible mediante mezcla discontinua con agua de una dispersión acuosa de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua y por lo menos un agente neutralizante soluble en agua, donde el contenido de polímero de la mezcla es como máximo de 5, preferiblemente como máximo de 2,5% en peso y el valor  
25 de pH es por lo menos de 5,5, preferiblemente por lo menos de 7,5.

Se conocen dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, por ejemplo de la US-A 4,380,600; EP-A 183 466; US-A 5,605,970; WO 97/34933 y DE-A 103 38 828. Tales dispersiones son obtenibles por ejemplo mediante polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua del  
30 grupo de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> con insaturación etilénica, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometil propanosulfónico, ácido vinilsulfónico y/o sus sales de metales alcalinos o de amonio, solución que contiene por lo menos otro polímero y, dado el caso, por lo menos una sal neutra como estabilizador de la dispersión de polímero formada.

35 Se prefieren dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, que son obtenibles mediante polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua, solución que está libre de sales neutras, y como estabilizador por lo menos otro polímero soluble en agua del grupo de polietilenglicoles, polipropilenglicoles, acetato de polivinilo, polivinilalcoholes, polivinilimidazoles, almidones solubles, almidones degradados térmicamente, por vía oxidativa o enzimática, almidones catiónicos o aniónicos modificados, maltodextrina  
40 y cloruro de polidialildimetilamonio.

En particular, entran en consideración las dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua conocidos de la DE-A 103 38 828, las cuales son obtenibles mediante polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua, solución que está libre de sales neutras y como estabilizador  
45 contiene por lo menos un polímero soluble en agua de entre los grupos

(a) Polimerizado injertado de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo sobre polietilenglicoles, polietilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino, copolimerizados de polialquilenglicolacrilatos de alquilo, polialquilenglicolmetacrilatos de alquilo y ácido acrílico y/o  
50 metacrílico, polialquilenglicoles con masas molares M<sub>N</sub> de 1.000 a 100.000, polialquilenglicoles con masas molares M<sub>N</sub> de 1.000 a 100.000 que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino y

(b) Copolimerizado hidrolizado de éteres de vinilalquilo y anhídrido maleico en forma del grupo carboxilo libre y en forma de la sal por lo menos parcialmente neutralizada con hidróxidos de metales alcalinos o bases de amonio y/o un almidón soluble en agua de entre el grupo de almidón de papa modificado catiónicamente, almidón de papa modificado aniómicamente, almidón de papa degradado y maltodextrina.  
55

Además, de acuerdo con la invención, se emplean preferiblemente las dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, que son obtenibles mediante polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua, solución que está libre de sales neutras y contiene como estabilizador por lo menos un polímero soluble en agua de entre los grupos  
60

(a) Polimerizado injertado de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo de (i) Polietilenglicoles ó (ii) Polietilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino ó polipropilenglicolea, polialquilenglicoles, polialquilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo o amino y  
65

## ES 2 314 920 T3

(b) Copolímeros solubles en agua de

(b1) Monómeros no iónicos insaturados monoetilénicos,

5 (b2) Monómeros catiónicos insaturados monoetilénicos y dado el caso

(b3) Monómeros aniónicos insaturados monoetilénicos, donde la fracción del monómero catiónico copolimerizado es más grande que la del monómero aniónico.

10 A las dispersiones acuosas empleadas preferiblemente de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua pertenecen además las dispersiones que se forman por polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua, solución que está libre de sales neutras y contiene como estabilizador por lo menos un polímero soluble en agua de los grupos

15 (a) Polimerizado injertado de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo de (i) polietilenglicoles ó (ii) polietilenglicoles ó polipropilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino, polialquilenglicoles, polialquilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo o amino y

20 (b)

(i) Homo y copolimerizados de monómeros aniónicos,

25 (ii) Copolimerizados de monómeros aniónicos y catiónicos y dado el caso neutros, donde la fracción del monómero aniónico copolimerizado es más grande que la del monómero catiónico y

(iii) Copolimerizado de por lo menos un monómero aniónico y por lo menos un monómero del grupo de ésteres de monómeros aniónicos con alcoholes monovalentes, estireno, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilimidazol, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

30 Como monómeros aniónicos insaturados etilénicos entran en consideración en los ácidos carboxílicos monoetilénicos insaturados C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropansulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido itacónico y/o las sales de metales alcalinos o sales de amonio de estos ácidos. A los monómeros aniónicos preferiblemente empleados pertenecen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Son particularmente preferidas las dispersiones acuosas de polimerizados a base de ácido acrílico. Los monómeros aniónicos pueden ser polimerizados solos hasta homopolimerizados o también en mezclas entre sí hasta copolimerizados. Como ejemplos tenemos los homopolimerizados del ácido acrílico o copolimerizados del ácido acrílico con ácido metacrílico y/o ácido maleico.

35 Sin embargo, la polimerización de los monómeros aniónicos puede ser ejecutada también en presencia de otros monómeros insaturados etilénicos. Estos monómeros pueden ser no iónicos o pueden portar una carga catiónica. Son ejemplos de tales comonómeros acrilamida, metacrilamida; ésteres del ácido acrílico de alcoholes monovalentes con 45 1 a 20 átomos de carbono, acetato de vinilo, propionato de vinilo, metacrilato de dialquilaminoetilo, metacrilato de dialquilaminopropilo, cloruro de dialildimetilamonio, N-vinilformamida, vinilimidazol y vinilimidazol cuaternario. Durante la polimerización, pueden emplearse monómeros básicos como acrilato de dialquilaminoalquilo, por ejemplo acrilato de dimetilaminoetilo o acrilato de dimetilaminoetilo, tanto en la forma de la base libre o en forma parcial o completamente neutralizada como también en forma cuaternaria como halogenuro de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>. Durante la 50 producción del polimerizado aniónico, se emplean los comonómeros por ejemplo en cantidades tales que los polímeros formados son solubles en agua y exhiben una carga aniónica. Por ejemplo, las cantidades de comonómeros no iónicos y/o catiónicos, referidos a los monómeros empleados en total durante la polimerización, son de 0 a 99, preferiblemente 5 a 75% en peso.

55 Son copolímeros preferidos por ejemplo los copolimerizados de 25 a 90% en peso de ácido acrílico y 75 a 10% en peso de acrilamida. Son particularmente preferidos los homopolimerizados de ácido acrílico, los cuales son obtenibles mediante polimerización por radicales de ácido acrílico en ausencia de otros monómeros así como copolimerizados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, los cuales son producibles por copolimerización de ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia de trialiléter de pentaeritritol, N,N'-diviniletilurea, aliléteres que contienen por 60 lo menos dos grupos alilo de azúcares como sacarosa, glucosa o manosa ó trialilamina así como mezclas de estos compuestos.

Adicionalmente, la polimerización puede ser realizada en presencia de por lo menos un agente entrelazante. Se produce entonces un copolímero con una masa molar más alta que si se hiciera polimerizando el monómero aniónico en ausencia de un agente entrelazante. La incorporación de un agente entrelazante en los polímeros conduce además a una disminución de la solubilidad de los polímeros en agua. Dependiendo de la cantidad de agente entrelazante que hace la copolimerización, los polímeros se vuelven insolubles aunque hinchables en agua. Entre la completa

## ES 2 314 920 T3

solubilidad del polímero en agua y el hinchamiento del polímero en agua existe una transición continua. El copolímero entrelazado tiene, en razón de su capacidad de hinchamiento en agua, una mayor capacidad de absorción de agua.

5 Como agentes entrelazantes pueden emplearse todos los compuestos que disponen en la molécula de por lo menos dos enlaces dobles insaturados etilénicos. Durante la producción de ácidos poliacrílicos entrelazantes, tales compuestos son empleados, por ejemplo, como polímeros superabsorbentes, ver EP-A 858 478, página 4, línea 30 a página 5, línea 43. Son ejemplos de agentes entrelazantes trialilamina, pentaeritritoléter, metilénbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, aliléteres que contienen por lo menos dos grupos alilo ó viniléteres que exhiben por lo menos dos grupos vinilo de alcoholes polivalentes como por ejemplo sorbitol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerina, dietilenglicol y de azúcares como por ejemplo sacarosa, glucosa, manosa, alcoholes divalentes con 2 a 4 átomos de carbono esterificados completamente con ácido acrílico o ácido metacrílico como dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, diacrilato ó dimetacrilato de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, triacrilato de trimetilenpropano etoxilado ó trimetacrilato de trimetilenpropano, trimetacrilato de 2,2-bis (hidroximetil) butanol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol y cloruro de trialilmetilamonio. En caso de que se emplee el agente entrelazante en la producción de las dispersiones aniónicas, las cantidades empleadas de agente entrelazante ascienden en cada caso por ejemplo a 0,0005 a 5,0, preferiblemente 0,001 a 1,0% en peso, referido a la totalidad de los monómeros empleados durante la polimerización. Son agentes entrelazantes preferiblemente empleados trialiléter de pentaeritritol, N,N'-diviniletilen-urea, aliléteres que contienen por lo menos dos grupos alilo de azúcares como sacarosa, glucosa ó manosa y trialilamina así como mezclas de estos compuestos.

Adicionalmente, la polimerización puede ser ejecutada en presencia de por lo menos un propagador de cadena. Se obtienen entonces polímeros que tienen una masa molecular más baja que los polímeros producidos sin propagador de cadena. Son ejemplos de propagadores de cadena los compuestos que contienen azufre en forma ligada como dodecilmercaptano, tiodiglicol, etiltioetanol, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, sulfuro de diisopropilo, 2-, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético y tiorurea, aldehídos, ácidos orgánicos como ácido fórmico, formiato de sodio o formiato de amonio, alcoholes como en particular isopropanol así como compuestos de fósforo como por ejemplo hipofosfito de sodio. En la polimerización se puede emplear un único o varios propagadores de cadena. En caso de que se emplee uno de ellos durante la polimerización, se les usa por ejemplo en una cantidad de 0,01 a 5,0, preferiblemente 0,2 a 1% en peso, basado en la totalidad de los monómeros. Durante la polimerización se emplea preferiblemente el propagador de cadena junto con por lo menos un agente entrelazante. Mediante la variación de las cantidades y de la relación del propagador de cadena y agente entrelazante es posible regular la reología del polimerizado formado. Durante la polimerización, el propagador de cadena y/o el agente entrelazante pueden estar presentes por ejemplo en el medio acuoso de polimerización, o ser dosificados al inicio de la polimerización conjuntamente con o separados de los monómeros, dependiendo del avance de la polimerización.

En la polimerización se emplean comúnmente iniciadores que bajo las condiciones de reacción forman radicales. Son iniciadores adecuados de polimerización por ejemplo los peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio o potasio, catalizadores redox y compuestos azo, diclorhidrato de 2,2-azobis (N,N-dimetilenoisobutiramidina), 2,2-azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2-azobis (2-amidinopropano). Los iniciadores son empleados en las cantidades comunes durante la polimerización. Como iniciadores de polimerización se emplean preferiblemente iniciadores azo. Sin embargo, puede iniciarse la polimerización también con ayuda de radiación rica en energía, como rayos de electrones o también irradiación con luz UV.

Las dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos solubles en agua tienen una concentración de polímero de los polímeros aniónicos de por ejemplo 1 a 70% en peso, por lo común 5 a 50, preferiblemente 10 a 25 y de modo particular preferiblemente 15 a 20% en peso. Para la estabilización de los polímeros aniónicos que se forman durante la polimerización, ellas contienen por lo menos dos grupos diferentes de los polímeros (a) y (b) mencionados anteriormente. La cantidad de estabilizadores (a) y (b) en las dispersiones acuosas es por ejemplo de 1 a 40% en peso, por lo común 5 a 30% en peso y preferiblemente 10 bis 25% en peso. Las dispersiones acuosas tienen por ejemplo un valor de pH de 2,5, viscosidades en el rango de 200 a 100 000 mPas, preferiblemente 200 a 20 000 mPas, preferiblemente 200 a 10 000 mPas (medidos en un viscosímetro Brookfield a 20°C, aguja 6, 100 rpm).

A los estabilizadores del grupo (a) pertenecen polimerizados injertos de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo de (i) polietilenglicoles ó (ii) polietilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino, así como además polialquilenglicoles y polialquilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino.

Los polialquilenglicoles son descritos por ejemplo en la WO 03/046024, página 4, línea 37 a página 8, línea 9. Los polialquilenglicoles allí descritos pueden ser empleados directamente como estabilizadores del grupo (a) o ser modificados en el sentido que se injertan sobre 100 partes en peso del polialquilenglicol por ejemplo 10 a 1.000, preferiblemente 30 a 300 partes en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo. Como base del injerto se emplea preferiblemente polietilenglicol con un peso molecular  $M_N$  de 1.000 a 100.000 y se injerta allí acetato de vinilo.

Otros estabilizadores (a) adecuados son los polialquilenglicoles ya mencionados arriba así como los polialquilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino. Los polímeros

## ES 2 314 920 T3

- previamente mencionados tienen por ejemplo masas molares  $M_N$  de 100 a 100.000, preferiblemente de 300 a 80.000, particularmente preferido de 600 a 50.000 y en particular de 1.000 a 50.000. Tales polímeros son descritos por ejemplo en la WO 03/046024, página 4, línea 37 a página 8, línea 9 citada arriba. Son polialquilenglicoles preferidos por ejemplo polietilenglicol, polipropilenglicol así como copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.
- 5 Los copolímeros de bloque pueden contener óxido de etileno y óxido de propileno copolimerizados en cualquier cantidad y en cualquier orden. Los grupos finales OH de los polialquilenglicoles puede, en dado caso, estar bloqueados en uno o ambos lados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino, donde como grupo final preferiblemente entra en consideración un grupo metilo.
- 10 Son estabilizadores del grupo (a) empleados de modo particularmente preferido, los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Se prefieren de modo particular los copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno con una masa molar  $M_N$  de 500 a 20.000 g/mol y un contenido de unidades de óxido de etileno de 10 a 80% molar.
- 15 Durante la producción de las dispersiones, los polímeros solubles en agua del grupo (a) son empleados preferiblemente en cantidades de 1 a 39,5% en peso, preferiblemente 5 a 30% en peso y particularmente preferido 10 a 25% en peso, basado en la dispersión total.
- Como polímeros del grupo (b) se emplean copolímeros solubles en agua de
- 20 (b1) monómeros solubles en agua, no iónicos, insaturados, monoetilénicos
- (b2) monómeros solubles en agua, catiónicos, insaturados, monoetilénicos y, dado el caso
- 25 (b3) monómeros solubles en agua, aniónicos, insaturados, monoetilénicos
- donde la fracción de monómero catiónico copolimerizado es mayor que la del monómero aniónico.
- Son ejemplos de monómeros no iónicos, solubles en agua (b1) acrilamida, metacrilamida, n-vinilformamida, n-vinilpirrolidona y n-vinilcaprolactama. Como monómeros del grupo (b1) son en principio adecuados todos los monómeros no iónicos insaturados monoetilénicos, que tienen una solubilidad en agua de por lo menos 100 g/l a una temperatura de 20°C. Son particularmente preferidos los monómeros (b1) que son miscibles con agua en cualquier relación y forman soluciones acuosas claras como acrilamida o N-vinil-formamida.
- 30 Son monómeros solubles en agua, catiónicos, insaturados, monoetilénicos (b2) por ejemplo metacrilatos de dialquilaminoalquilo como acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminopropilo, metacrilato de dietilaminopropilo, halogenuros de dialquildialilamonio como cloruro de dimetildialilamonio y cloruro de dietildialilamonio, N-vinilimidazol y N-vinilimidazol cuaternario. Los monómeros básicos como acrilato de dimetilaminoetilo o metacrilato de dimetilaminoetilo pueden ser empleados tanto en forma de la base libre como también en forma total o parcialmente neutralizada con ácidos como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico y ácido p-toluen-sulfónico. Los monómeros básicos pueden además estar transformados total o parcialmente a la forma cuaternaria con halogenuros de alquilo  $C_1$  a  $C_{18}$  y/o halogenuros de alquilo  $C_1$  a  $C_{18}$  alquilarilo  $C_1$  a  $C_{18}$  y ser empleados en esta forma en la polimerización. Son ejemplos de ello los metacrilatos de dimetilaminoetilo transformados completamente en su forma cuaternaria con cloruro de metilo como metocloruro de dimetilaminoetilacrilato o metocloruro de dimetilaminoetilmetacrilato. Los polímeros del grupo (b) pueden contener también como
- 40 grupos catiónicos, unidades de vinilamina. Tales polímeros son obtenibles por ejemplo a través de polimerización de N-vinilformamida junto con, en dado caso, por lo menos un monómero aniónico soluble en agua seguido de hidrólisis de los polímeros con escisión parcial de los grupos formilo hasta polímeros que contienen unidades de vinilamina.
- 50 Los polímeros del grupo (b) pueden en determinado caso contener copolimerizado por lo menos un monómero (b3) aniónico insaturado monoetilénico. Son ejemplos de tales monómeros, los monómeros aniónicos anteriormente mencionados, que forman polímeros solubles en agua, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido itacónico así como las sales de metales alcalinos y de amonio de estos ácidos.
- 55 Son ejemplo de copolímeros del grupo (b) los copolimerizados solubles en agua de
- (b1) Acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama,
- 60 (b2) acrilato de dialquilaminoalquilo, metacrilato de dialquilaminoalquilo, metacrilatos de dialquilaminoalquilo total o parcialmente neutralizados, metacrilatos de dialquilaminoalquilo transformados en su forma cuaternaria, halogenuros de dialquildialilamonio, N-vinilimidazol y N-vinilimidazol transformado en su forma cuaternaria y, dado el caso,
- 65 (b3) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido itacónico así como las sales de metales alcalinos y amonio de estos ácidos.

## ES 2 314 920 T3

Los polímeros (b) solubles en agua contiene por ejemplo

(b1) 2 a 90, preferiblemente 20 a 80 y particularmente preferido 35 a 70% molar de por lo menos un monómero no iónico

(b2) 2 a 90, preferiblemente 20 a 80 y particularmente preferido 35 a 70% molar de por lo menos un monómero catiónico

y

(b3) 0 a 48,9% molar, preferiblemente 0 a 30 y particularmente preferido 0 a 10% molar de por lo menos un monómero aniónico en forma copolimerizada donde la proporción de unidades de monómero catiónico es mayor que la de las unidades de monómero aniónico.

Son ejemplos individuales de los polímeros (b) los copolimerizados de acrilamida y metocloruro de dimetilaminoetilacrilato, copolimerizados de acrilamida y metocloruro de dimetil aminoetilmetacrilato; copolimerizados de acrilamida y metocloruro de dimetilaminopropilacrilato, copolimerizados de metacrilamida y metocloruro de dimetilaminoetilmetacrilato, copolimerizados de acrilamida, metocloruro de dimetilaminoetilacrilato y ácido acrílico, copolimerizados de acrilamida, metocloruro de dimetilaminoetilmetacrilato y ácido metacrílico y copolimerizados de acrilamida, metocloruro de dimetilaminoetilacrilato y ácido acrílico.

Los polímeros (b) tienen por ejemplo un valor K de 15 a 200, preferiblemente de 30 a 150 y particularmente preferido 45 a 110 (determinado según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, tomo 13, 58 - 64 y 71 - 74 (1932) en solución acuosa al 3% de sal común a 25°C, una concentración de polímero de 0,1% en peso y un valor de pH de 7). La masa molar promedio del polímero aniónico que entra en consideración como componente (b) de la mezcla de estabilizador es por ejemplo de hasta 1,5 millones, ordinariamente hasta de 1 millón y está preferiblemente en el rango de 1.000 a 100.000 (determinado según el método de dispersión de luz).

Las dispersiones acuosas contienen los polímeros del grupo (b) por ejemplo en cantidades de 0,5 a 15, preferiblemente de 1 a 10% en peso.

Las dispersiones acuosas de los polimerizados aniónicos contienen preferiblemente como estabilizador una combinación de

(a) por lo menos un copolímero de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno y

(b) por lo menos un copolímero de acrilamida y metocloruro de dimetilaminoetilacrilato.

El copolímero (b) puede contener en dado caso hasta 5% molar de ácido acrílico en una forma copolimerizada.

Como componente (b) de mezclas estabilizadoras para la producción de dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua, entran en consideración en particular también copolímeros hidrolizados de vinilalquiléteres y anhídrido maleico así como las sales de polimerizados obtenibles mediante neutralización total o parcial con bases de metales alcalinos y/o de amonio. Los grupos alquilo del vinilalquiléter pueden exhibir por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono. Los copolimerizados son obtenibles mediante copolimerización de vinilalquiléteres con anhídrido maleico y a continuación hidrólisis de los grupos anhídrido hasta grupos carboxilo y, en dado caso, total o parcial neutralización de los grupos carboxilo. De modo particularmente preferido, los polímeros solubles en agua del grupo (b) son copolimerizados de vinilmetiléter y anhídrido maleico hidrolizados en forma de los grupos carboxilo libres y en forma de sales neutralizadas al menos parcialmente con soda cáustica, potasa cáustica o amoníaco.

Otros polímeros solubles en agua adecuados del grupo (b) son almidones solubles del grupo de almidones de papa catiónicos modificados, almidones de papa aniónicos modificados, almidones degradados de papa y maltodextrina. Son ejemplos de almidones catiónicos modificados de papa los productos comerciales Amylofax 15 y Perlbond 970. Un almidón de papa aniónico modificado adecuado es Perfectamyl A 4692. Aquí la modificación es esencialmente una carboxilación de almidón de papa. C\*Pur 1906 es un ejemplo de un almidón de papa modificado enzimáticamente y maltodextrina C 01915 es un ejemplo de almidón de papa degradado por hidrólisis. De los almidones mencionados, se emplea preferiblemente la maltodextrina.

Otros polímeros del componente (b) de la mezcla de estabilizador empleados preferiblemente, son los homo y copolimerizados de monómeros aniónicos con masas molares  $M_w$  hasta de 100.000, por ejemplo homopolimerizados de ácidos carboxílicos insaturados etilénicos  $C_3$  a  $C_5$  como en particular homopolimerizados de ácido acrílico o ácido metacrílico, u otros monómeros que contienen grupos ácidos como ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico así como las sales de metales alcalinos y de amonio de los monómeros que contienen grupos ácidos. Los monómeros aniónicos mencionados pueden ser neutralizados total o parcialmente. Como componentes (b) de la mezcla de estabilizadores entran en consideración también copolimerizados de monómeros aniónicos, por ejemplo copolimerizados de ácido acrílico y ácido metacrílico, con polimerizados de ácido acrílico y ácido maleico, con polimerizados de ácido metacrílico y ácido maleico así como copolimerizados de ácido acrílico y ácido itacónico.

## ES 2 314 920 T3

Otros polímeros adecuados que se emplean como componentes (b) de la mezcla de estabilizadores son los copolimerizados de monómeros (i) aniónicos y (ii) catiónicos y dado el caso (iii) neutros, donde la fracción de los monómeros aniónicos copolimerizados es mayor que la de los monómeros catiónicos. Como monómeros aniónicos (i) pueden emplearse los monómeros mencionados en el párrafo precedente. Son particularmente preferidos el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico y ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

Son ejemplos de monómeros catiónicos (ii) que portan una carga catiónica los monómeros insaturados catiónicos, solubles en agua monoetilénicos, que ya están mencionados arriba en los estabilizadores (b) bajo (b2), por ejemplo metacrilatos de dialquilaminoalquilo en forma de las sales con ácidos o en forma cuaternaria, halogenuros de dialquildialilamonio como cloruro de dimetildialilamonio y cloruro de dietildialilamonio, N-vinilimidazol convertido en cuaternario.

Son ejemplos de monómeros neutros (iii) todos los ésteres de monómeros aniónicos con alcoholes  $C_1$  a  $C_{18}$  monovalentes, estireno, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

Otros polímeros adecuados como componentes (b) de las mezclas de estabilizadores son los copolimerizados de (i) por lo menos un monómero aniónico (tales monómeros fueron ya indicados arriba como ejemplo) y (ii) por lo menos un monómero neutro del grupo de los ésteres de monómeros aniónicos con alcoholes monovalentes, estireno, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo. De este grupo (b) son particularmente preferidos los copolimerizados de ácido acrílico y ácido metacrílico y copolimerizados de ácido acrílico, ácido acrilamidometilpropano sulfónico, metilacrilato y estireno.

Las masas molares  $M_w$  de los polímeros previamente mencionados están por ejemplo en el rango de 1.000 a 100.000, preferiblemente 1.500 a 70.000 y por lo común 2.000 a 30.000 (determinado por dispersión de la luz).

La relación de los componentes (a) y (b) en las mezclas de estabilizadores puede variar en un rango amplio. Puede ser por ejemplo de 50:1 a 1:10. Preferiblemente, se elige una relación de (a):(b) de por lo menos 1,5:1, en particular de 7:1 a 10:1.

Las dispersiones del acuosas estables de polimerizados aniónicos solubles en agua obtenibles de este modo tienen, por ejemplo, un tamaño de partícula de 0,1 a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,5 a 70  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula puede ser determinado por ejemplo mediante microscopía óptica, dispersión de la luz o microscopía de corte con electrones en congelación. Las dispersiones acuosas son producidas por ejemplo a valores de pH de 0,5 a 5, preferiblemente 1 a 3. A valores de pH inferiores a 5, las dispersiones con un contenido de polímeros aniónicos de aproximadamente 5 a 35% en peso tienen una viscosidad relativamente baja.

Sin embargo, para el empleo como agente extintor se desea una alta viscosidad del mismo. En la dilución con agua de las dispersiones acuosas de dispersiones solubles en agua o hinchables en agua así obtenibles, y en particular durante la neutralización parcial o total de los grupos aniónicos de los polímeros, se obtiene un marcado aumento de la viscosidad. Para el empleo acorde con la invención como agente extintor, se emplea la dispersión acuosa de polímero junto con por lo menos un medio de neutralización. Como medio de neutralización entran en consideración por ejemplo una base de metal alcalino, metal alcalinoterreo y/o amonio. Son comercios de neutralización particularmente preferidos la soda cáustica, potasa cáustica, amoníaco, etanolamina, dietanolamina ó trietanolamina. Además, pueden emplearse como medio de neutralización todas las otras aminas ó también poliaminas como dietilentriamina, trietilentetramina, polietilenimina y/o polivinilamina.

La cantidad de medio de neutralización que se emplea es ajustada esencialmente según la viscosidad deseada que debe tener el medio extintor. Esta viscosidad depende del valor de pH del agente extintor, el cual está preferiblemente en el rango de 7,5 a 11. Existe una forma preferida de operar de la invención, según la cual una dispersión acuosa de polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua y por lo menos un medio de neutralización soluble en agua se mezclan en cada caso continuamente con el agua, de modo que la mezcla, es decir el agente extintor, tiene un contenido de polímero de a lo sumo 5% en peso, por ejemplo 0,1 a 2,5% en peso, por lo común 1,0 a 2,0% en peso, y un valor de pH mínimo de 5,5 y una viscosidad de a lo sumo 100.000 mPas (viscosímetro Brookfield, aguja V40203T01, 20 rpm 23°C).

De modo particularmente preferido se emplean dispersiones acuosas de polímeros aniónicos, las cuales están entrelazadas. El medio de entrelazamiento es por lo común insertado durante la polimerización, de modo que se obtienen partículas de polímero que son entrelazadas de modo continuo. No obstante, se puede emplear el medio de entrelazamiento también para un posterior entrelazamiento superficial de las partículas dispersas de polímero, en lo que con eso, en conexión con la polimerización principal, se hace un entrelazamiento posterior, donde también se puede ejecutar la polimerización principal ya en presencia de un agente entrelazante.

Las dispersiones acuosas de polímero a ser empleadas pueden por ejemplo contener los siguientes polímeros aniónicos y ser producidas en presencia de los siguientes componentes estabilizadores (a) y (b) indicados. Se midieron las viscosidades indicadas en el siguiente resumen, para las dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua, o bien hinchables en agua (mencionado como "emulsión" en lo que sigue), en un reómetro Brookfield R/S, aguja V 40203T01, a 20 rpm y una temperatura de 23°C

## ES 2 314 920 T3

- 5 (1) ácido poliacrílico entrelazado con TATMPE (triacrilato de trimetilopropano etoxilado), estabilizador de (a) polimerizado injertado de acetato de vinilo en polietilenglicol de masa molar  $M_w$  de 6.000 y (b) copolímero de vinilmetiléter y ácido maleico; viscosidad de la emulsión: 5.350 m Pas;
- 10 (2) ácido poliacrílico entrelazado con trialilamina, estabilizador de (a) polimerizado injertado de acetato de vinilo en polietilenglicol de masa molar  $M_w$  de 6.000 y (b) copolímero de vinilmetiléter y ácido maléico; viscosidad de la emulsión: 10.250 m Pas;
- 15 (3) copolimerizado de 135 partes en peso de ácido acrílico y 15 partes en peso de acrilato de metilo, entrelazado con 1,5 partes en peso de trialilamina, estabilizador de (a) polimerizado injertado de acetato de vinilo en polietilenglicol de masa molar  $M_w$  de 6.000 y (b) copolímero de vinilmetiléter y ácido maléico; viscosidad de la emulsión: 5.800 mPas;
- 20 (4) copolimerizado de 142,5 partes en peso de ácido acrílico y 7,5 partes en peso de acrilato de metilo, entrelazado con 1,5 partes en peso de trialilamina, estabilizador de (a) polimerizado injertado de acetato de vinilo en polietilenglicol de masa molar  $M_w$  de 6000 y (b) copolímero de vinilmetiléter y ácido maléico; viscosidad de la emulsión: 21.900 m Pas;
- 25 (5) polimerizado de 174 partes en peso de ácido acrílico 1 parte en peso de pentaeritritiltrialiléter (70% en peso en agua), estabilizador de (a) 175 g de un copolímero de 20,3 partes en peso de óxido de propileno y 14,2 partes en peso de óxido de etileno y (b) 62,5 partes en peso de una solución acuosa al 40% en peso de un copolimerizado de 95 partes en peso de vinilimidazol, el cual es llevado a la forma cuaternaria con cloruro de metilo, y 5 partes en peso de N-vinilpirrolidona; viscosidad de la emulsión: 1.200 mPas;
- 30 (6) polimerizado de 174 partes en peso de ácido acrílico y 1 parte en peso de pentaeritritiltrialiléter (70% en peso en agua), estabilizador de (a) 175 g de un copolímero de 20,3 partes en peso de óxido de propileno y 14,2 partes en peso de óxido de etileno y (b) 37,5 partes en peso de una solución acuosa al 40% en peso de un copolimerizado de 50 partes en peso de vinilimidazol, el cual es llevado a la forma cuaternaria con cloruro de metilo, y 50 partes en peso de N-vinilpirrolidona; viscosidad de la emulsión: 1.850 mPas;
- 35 (7) ácido poliacrílico obtenible mediante polimerización de 30 partes de ácido acrílico en presencia de estabilizador de (a) 19 partes en peso de un polimerizado injertado de acetato de vinilo en polietilenglicol de una masa molar  $M_w$  de 6.000 y (b) 17 partes en peso de un copolimerizado hidrolizado de anhídrido maléico y vinilmetiléter; viscosidad de la emulsión: 5.950 m Pas;
- 40 (8) polimerizado de 30 partes en peso de ácido acrílico y 0,09 partes en peso de trialilamina, polimerizado en presencia de un estabilizador de (a) 19 partes en peso de un polimerizado injertado de acetato de vinilo en polietilenglicol de una masa molar  $M_w$  de 6.000 y (b) 17 partes en peso de un copolimerizado hidrolizado de anhídrido maléico y vinilmetiléter; viscosidad de la emulsión: 2.700 m Pas;
- 45 (9) homopolimerizado de ácido acrílico de 30 partes en peso de ácido acrílico, polimerizado en presencia de un estabilizador de (a) 12 partes en peso de polietilenglicol de una masa molar  $M_w$  de 600 y (b) 17 partes en peso de un copolimerizado hidrolizado de anhídrido maléico y vinilmetiléter; viscosidad de la emulsión: 2.240 m Pas;
- 50 (10) homopolimerizado de ácido acrílico de 30 partes en peso de ácido acrílico, polimerizado en presencia de un estabilizador de (a) 1,5 partes en peso de polietilenglicol de una masa molar de 900, 16,5 partes en peso de polietilenglicol de una masa molar de 600 y (b) 18 partes en peso de polietilenimina  $M_w$  de 25.000, viscosidad de la emulsión: 208 mPas;
- 55 (11) homopolimerizado del ácido acrílico de 30 partes en peso de ácido acrílico, polimerizado en presencia de un estabilizador de (a) éster de metilpolietilenglicol de un peso molecular promedio  $M_w$  de 1.000 y ácido metacrílico, el cual está injertado con la sal de sodio del ácido metacrílico, y (b) 17 partes en peso de un copolimerizado hidrolizado de anhídrido maléico y vinilmetiléter; viscosidad de la emulsión: 3.650 m Pas;
- 60 (12) ácido poliacrílico entrelazado de 30 partes en peso de ácido acrílico y 0,22 partes en peso de pentaeritritoltrialiléter (70%), polimerizado en presencia de un estabilizador de (a) 19 partes en peso de un polimerizado injertado de acetato de vinilo en polietilenglicol de una masa molar  $M_w$  de 6.000 y (b) 17 partes en peso de un copolimerizado hidrolizado de anhídrido maléico y vinilmetiléter; viscosidad de la emulsión: 2.900 m Pas;
- 65 (13) homopolimerizado del ácido acrílico de 30 partes en peso de ácido acrílico polimerizado en presencia de un estabilizador de (a) 19 partes en peso de un polimerizado injertado de acetato de vinilo en polietilenglicol de una masa molar  $M_w$  6.000 y (b) 18 partes en peso de maltodextrina; viscosidad de la emulsión: 10.500 m Pas;
- (14) ácido poliacrílico entrelazado de 30 partes en peso de ácido acrílico y 0,09 partes en peso de trialilamina, polimerizado en presencia de un estabilizador de (a) 19 partes en peso de un polimerizado injertado de

## ES 2 314 920 T3

acetato de vinilo en polietilenglicol de masa molar  $M_w$  de 6000 y (b) 17 partes en peso de un copolimerizado hidrolizado de anhídrido maléico y vinilmetiléter; viscosidad de la emulsión: 3.700 m Pas;

- (15) homopolimerizado del ácido acrílico de 30 partes en peso de ácido acrílico polimerizado en presencia de un estabilizador de (a) 18 partes en peso de uno copolímero de butilpolialquilenglicol  $M_w$  2.000 (Pluriol A2000 PE) y (b) 18 partes en peso de polietilenimina  $M_w$  25.000; viscosidad de la emulsión: 320 m Pas.

En el empleo acorde con la invención, las emulsiones generan geles claros, los cuales también son estables al almacenamiento a temperaturas elevadas. Durante la lucha contra el incendio ellas se adhieren a las superficies verticales e impiden de modo eficaz una muy rápida evaporación del agua de extinción. En particular, ellas son adecuadas en aguas de extinción que son aplicadas desde una gran altura sobre un foco de un incendio, por ejemplo desde un helicóptero.

Las viscosidades indicadas en los ejemplos fueron medidas en un reómetro Brookfield R/, aguja V 40203T01, a 20 rpm y una temperatura de 23°C. Las partes significan partes en peso.

### Ejemplos

#### (a) Producción de una dispersión acuosa de ácido poliacrílico entrelazado

En un aparato de polimerización, el cual estaba dotado con un agitador y un dispositivo para trabajar bajo atmósfera de nitrógeno, había 175 g de un copolimerizado de 20,3 partes de óxido de propileno y 14,2 partes de óxido de etileno, 95,6 g de una solución acuosa al 20,92% de un copolimerizado de 35% molar acrilamida y 65% molar de metocloruro de dimetilaminoetilacrilato y 513,9 g de agua completamente desmineralizada. A continuación se agitó la mezcla y primero que todo se le hizo pasar nitrógeno por 10 minutos. A continuación, se dosificaron en un tiempo de 10 minutos 174 g de ácido acrílico y 1,0 g de pentaeritritiltrialiléter (70%). Después se añadieron 0,2 g de iniciador azo VA 044 [diclorhidrato de 2,2'-azobis (N,N'-dimetilenisobutiramidina)] en 10 g de agua completamente desmineralizada y se lavó con 10 g de agua. Se calentó la mezcla de reacción entonces a una temperatura de 40°C bajo paso permanente de nitrógeno y fue polimerizada durante cinco horas a esta temperatura. Después se añadieron 0,3 g de iniciador azo VA 044 en 10 g de agua completamente desmineralizada, se lavó con 10 g de agua completamente desmineralizada y se agitó la mezcla de reacción por 2 más a 40°C para la postpolimerización. Se obtuvo una emulsión blanca, que tenía una viscosidad de 1.200 m Pas. Ella fue marcada a continuación como Dispersión A.

#### (b) Neutralización y dilución de la dispersión acuosa obtenida según (a)

##### Ejemplo 1

A una solución acuosa de 50 g de trietanolamina en 150 g de agua completamente desmineralizada se añadieron bajo agitación 10 g de la dispersión A. Se obtuvo una muestra disuelta clara que tenía un valor de pH de 9,1 y una viscosidad de 35.000 mPas (medida a 20 rpm). A 150 rpm la viscosidad de esta muestra fue, bajo condiciones de medición por demás iguales, de 7.900 mPas.

##### Ejemplo 2

A 180 g de agua completamente desmineralizada se añadieron, bajo permanente agitación, primero que todo 20 g de trietanolamina y después 10 g de dispersión A. Se obtuvo una muestra clara disuelta que tenía un valor de pH de 9,5 y una viscosidad de 36.500 mPas (medida a 20 rpm). A 150 rpm la viscosidad de esta muestra fue, bajo condiciones de medición por demás iguales, de 8.700 mPas.

##### Ejemplo 3

A 190 g de agua completamente desmineralizada se añadieron, bajo permanente agitación, primero que todo 10 g de trietanolamina y después 10 g de dispersión A. Se obtuvo un agente extintor que tenía un valor de pH de 8,7 y una viscosidad de 26.800 mPas (medida a 20 rpm). A 150 rpm la viscosidad de esta muestra fue, bajo condiciones de medición por demás iguales, de 6.800 mPas. Tal mezcla se dejaba bombear.

##### Ejemplo 4

A 180 g gramos de agua completamente desmineralizada se añadieron bajo agitación constante primero que todo 10 g de trietanolamina y después 4 g de dispersión A. Se obtuvo un agente extintor que tenía un valor de pH de 9,2 y una viscosidad de 36.500 mPas (medida a 20 rpm). A 150 rpm la viscosidad de esta muestra fue, bajo condiciones de medición por demás iguales, de 8.700 mPas.

##### Ejemplo 5

A 170 g de agua completamente desmineralizada se añadieron bajo constante agitación primero que todo 30 g de trietanolamina y después 6 g de dispersión A. Se obtuvo una muestra clara disuelta que tenía un valor de pH de 9,5 y una viscosidad de 36.500 mPas (medida a 20 rpm). A 150 rpm la viscosidad de esta muestra fue, bajo condiciones de medición por demás iguales, de 8.700 mPas.

## ES 2 314 920 T3

### Ejemplo 6

Se almacenaron en cada caso muestras de los agentes extintores acuosos que fueron obtenidos de acuerdo con los ejemplos 4 y 5, bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1 (temperaturas y tiempos), y se determinó después en cada caso la viscosidad de las muestras almacenadas. En la Tabla 1 se indican los resultados de la medición. Ellos muestran que los agentes extintores a ser empleados de acuerdo con la invención pueden ser almacenados por tiempos más largos sin pérdida apreciable de viscosidad.

TABLA 1

Las viscosidades indicadas en la Tabla fueron medidas con un reómetro Brookfield R/S, aguja V 40203T01, a 150 rpm y una temperatura de 23°C.				
Muestras obtenidas según el ejemplo 4				
Duración del almacenamiento [h]	Viscosidad [mPas] de la muestra			
	Antes del almacenamiento	Después del almacenamiento		
0	3300			
1		3378	4267	4342
24		4296	3602	3020
120		3178	2994	2753
Muestras obtenidas según el ejemplo 5				
Duración del almacenamiento [h]	Viscosidad [mPas] de la muestra			
	Antes del almacenamiento	Después del almacenamiento		
0	5311			
1		6005	5977	6190
24		6234	5187	4711
120		4797	4441	3336

**REIVINDICACIONES**

5 1. Empleo de dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua y agentes de neutralización solubles en agua como aditivos para agentes extintores acuosos.

2. Empleo acorde con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se diluye una dispersión acuosa de un polímero aniónico soluble en agua y/o hinchable en agua, con agua hasta una concentración de polímero de 5% en peso como máximo y se ajusta el valor de pH con por lo menos un agente de neutralización soluble en agua a por lo menos 5,5.

10 3. Empleo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el valor de pH del agente extintor acuoso es de 6 a 13.

15 4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el valor de pH del agente extintor acuoso es de 7 a 12.

5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la concentración de polímero del agente extintor acuoso es de 0,01 a 2,5% en peso.

20 6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la concentración de polímero del agente extintor acuoso es de 0,1 a 2,0% en peso.

25 7. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se usan dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, las cuales son obtenibles mediante polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua del grupo de ácidos carboxílicos insaturados etilénicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub>, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamido metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico y/o sus sales de metales alcalinos o amonio, solución que contiene por lo menos otro polímero y, dado el caso, por lo menos una sal neutra como estabilizador para la dispersión de polímero formada.

30 8. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se usan dispersiones de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, las cuales son obtenibles mediante polimerización de monómeros aniónicos solubles en agua en una solución acuosa, la cual está libre de sales neutras y contiene como estabilizador por lo menos otro polímero soluble en agua del grupo de los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polivinilacetatos, polivinilalcoholes, polivinilimidazoles, almidones solubles en agua, almidones degradados por vía térmica, oxidativa o enzimática, almidones modificados catiónicos o aniónicos, maltodextrina y cloruro de polidialildimetilamonio.

35 9. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se emplean polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua, los cuales son obtenibles mediante polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua, solución que está libre de sales neutras y contiene como estabilizador por lo menos un polímero soluble en agua del grupo

(a) polimerizado injertado de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo sobre polietilenglicoles, polietilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo o amino, copolimerizados de acrilatos de alquilpolialquilenglicol ó metacrilatos de alquilpolialquilenglicol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico, polialquilenglicoles con masa molar MN de 1.000 a 100.000, polialquilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo o amino con masa molar MN de 1000 a 100.000 y

50 (b) copolimerizados hidrolizados de vinilalquiléteres y anhídrido maleico en forma del grupo carboxilo libre y en forma de una sal neutralizada al menos parcialmente con hidróxidos de metales alcalinos o bases de amonio y/o un almidón soluble en agua del grupo de almidones de papa catiónicos modificados, almidones de papa aniónicos modificados, almidones de papa degradados y maltodextrina.

55 10. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado** porque se usan dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua los cuales son obtenibles mediante polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua, solución que está libre de sales neutras y contiene como estabilizador por lo menos un polímero soluble en agua del grupo

60 (a) Polimerizado injertado de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo de (i) polietilenglicoles ó (ii) polietilenglicoles ó polipropilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino, polialquilenglicoles, polialquilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo o amino y

(b) Copolímeros solubles en agua de

65 (b1) Monómeros no iónicos insaturados monoetilénicos,

## ES 2 314 920 T3

- (b2) Monómeros catiónicos insaturados monoetilénicos y dado el caso
- (b3) Monómeros aniónicos insaturados monoetilénicos, donde la proporción del monómero catiónico copolimerizado es más grande que la del monómero aniónico.

5

11. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado** porque se usan dispersiones acuosas de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua las cuales son obtenibles mediante polimerización en una solución acuosa de monómeros aniónicos solubles en agua, solución que está libre de sales neutras y contiene como estabilizador por lo menos un polímero soluble en agua de los grupos

10

- (a) Polimerizado injertado de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo de (i) polietilenglicoles ó (ii) polietilenglicoles ó polipropilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo ó amino, polialquilenglicoles, polialquilenglicoles que tienen uno o los dos lados bloqueados con grupos finales alquilo, carboxilo o amino y

15

- (b) (i) Homo y copolimerizados de monómeros aniónicos
- (ii) copolimerizados de monómeros aniónicos y catiónicos y, dado el caso, neutros, donde la fracción del monómero aniónico copolimerizado es mayor que la del monómero catiónico y

20

- (iii) copolimerizados de por lo menos un monómero aniónico y por lo menos un monómero del grupo de ésteres de monómeros aniónicos con alcoholes monovalentes, estireno, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilimidazol, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

25

12. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque como agente de neutralización se usa por lo menos una base de metal alcalino, metal alcalinoterreo o amonio.

30

13. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque como agente de neutralización se emplea soda cáustica, potasa cáustica, amoníaco, etanolamina, dietanolamina ó trietanolamina.

14. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque la solución acuosa contiene adicionalmente un agente para luchar contra las llamas, un colorante y/o un agente humectante.

35

15. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque se mezcla con agua en cada caso de modo continuo, una dispersión acuosa de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua y por lo menos un agente de neutralización soluble en agua, de modo que la mezcla tiene un contenido de polímero de 5% en peso como máximo y un valor de pH de por lo menos 5,5 y una viscosidad de, como máximo, 100.000 mPas (viscosímetro Brookfield, aguja V40203T01, 20 rpm 23°C).

40

16. Método para luchar contra los incendios con agentes extintores acuosos los cuales contienen por lo menos un polímero, **caracterizado** porque se mezcla con agua en cada caso de modo continuo o discontinuo, una dispersión acuosa de polímeros aniónicos solubles en agua y/o hinchables en agua y por lo menos un agente de neutralización soluble en agua, de modo que la mezcla tiene un contenido de polímero como máximo de 5% en peso y un valor de pH mínimo de 5,5 y ella se emplea inmediatamente para la lucha contra los incendios.

45

50

55

60

65