

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 159673 B

(21) Patentansøgning nr.: 2037/86

(51) Int.Cl.⁵ A 62 D 1/00

(22) Indleveringsdag: 02 maj 1986

(41) Alm. tilgængelig: 04 nov 1986

(44) Fremlagt: 19 nov 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 maj 1985 DE 3515865

(71) Ansøger: Hubert von *Bluecher; Freytagstrasse 45; 4000 Duesseldorf, DE, Hasso von *Bluecher; Columbusstrasse 58; 4000 Duesseldorf 1, DE, Ernest de *Ruiter; Hoehenstrasse 57a; 5090 Leverkusen 2, DE

(72) Opfinder: Hubert van *Bluecher; DE, Hasso von *Bluecher; DE, Ernest de *Ruiter; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Anvendelse af en vandig dispersion, der indeholder opkvældede makromolekyler, som slukningsvand**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2037-86

Som slukningsvand anvendes et vandigt system af en vandig fase, hvori er dispergeret gelpartikler, som er opkvældet ved hydratisering, og som har en diameter fra 0,1 til 3 µm af enkelte, moderat tværbundne, vandopløselige, polære makromolekyler af acrylsyrederivater. Gelpartiklerne foreligger i en mængde fra 0,1 til 0,6 vægt%, beregnet som tørstof og beregnet på den vandige fase, og det vandige system har en viskositet på under 100 mPa·s.

DK 159673 B

Opfindelsen angår anvendelse som slukningsvand af en dispersion af en vandig fase og en fase af ved hydratisering opkvældede gelpartikler med en diameter fra 0,1 til 3 mm af enkelte, vanduopløselige, polære makromolekyler af stærk sugeaktive polymerer på basis af (meth)acrylsyrer, som er tværbundne således, at de kan optage 100 til 200 gange deres vægt af vand, hvor gelpartiklerne foreligger i en mængde fra 0,1 til 0,6 vægt%, beregnet som tørstof og beregnet på den vandige fase, og hvor det vandige system har en viskositet under 100 mPa·s.

Til brandbekæmpelse anvendes overvejende slukningsvand i den form, som det fås fra ledningsnettet eller som det - f.eks. ved skovbrande - fås fra i naturen tilgængeligt vand. Slukningsvandets virkningsmåde består for det første i, at det, når det rammer brændende emner, på grund af dets høje varmekapacitet og fordampningsvarme bevirker en meget effektiv afkøling, således at temperaturen eventuelt kommer ned under emnernes forbrændingstemperatur, henholdsvis antændelsestemperaturen, hvorved der udelukkes en ny opflamning. For det andet består dets virkning i, at det, når det rammer varme emner, fordamper, hvorved den vanddamp, der dannes, fortrænger den til forbrændingen nødvendige luft og dermed først og fremmest umiddelbart får flammerne til at gå ud.

En væsentlig ulempe ved anvendelsen af vand i den sædvanlige form er, at en stor andel af vandet hyppigt ubenyttet flyder ned af ikke brændende dele eller siver ned i jorden. Dette er især ved skovbrande en ulempe, når en betragtelig andel af det hyppigt under store omkostninger dertil transporterede vand forbliver fuldstændigt ubenyttet. Netop brandbekæmpelsen i nærheden af jorden er imidlertid en vigtig bestanddel af bekæmpelsen af skovbrande, da ilden efter en typisk form for skovbrande spiser sig videre i den tørre underskov (græs, løv eller lyng) og forårsager enkelte kronebrande, der derpå uopholdeligt forener sig. Hidtil er det ikke derved lykkedes at udnytte det hertil tilvejebragte vand optimalt, især da der

forud for skovbrande hyppigt går en længere tør tid og jorden dermed er særligt modtagelig for vand.

5 Det grundlæggende samme problem består imidlertid også ved brande af anden slags, som f.eks. ved en tagbrand i en bygning, hvori taget ikke er adskilt med et ildfast gulv fra underetagerne. Her er det sædvanligvis således, at vandet når ned i de underliggende etager af bygningen gennem gulve, åbninger, trapper osv. og dermed går tabt for slukningsarbejdet. 10 Herunder består der i den brændende etage fare for ildgennembrud til det underliggende på grund af vandmanglen. Det bortstrømmende vand anretter på den anden side hyppigt betragtelige følgeskader, således at en forøgelse af den anvendte mængde slukningsvand ligeledes ikke er uproblematisk.

15 Til at undgå de anførte ulemper beskrives i DE-offentliggørelsesskrift nr. 31 14 630 anvendelsen af geler som vandbarriere på overflader af brandtruede bygningsdele, f.eks. flade tage, samt til beskyttelse af hele landstrækninger mod fladebrande. 20 Ved denne foranstaltning skal et uønsket tab af slukningsvand som følge af bortstrømning og nedsivning undgås. Det drejer sig imidlertid her om ægte geler med en meget høj viskositet, der dækker det gods, der skal beskyttes, som tykke lag. Da sådanne geler ikke trænger ind i det af brand truede gods, har de en dårlig slukningsvirkning. Deres høje viskositet nødvendiggør anvendelsen af særlige apparater til deres anvendelse. 25

Det samme gælder for ved hjælp af ioniserende stråling tværbundet polykaliumacrylat, som er beskrevet i US-A-patentskrift 30 nr. 3.229.769 som brandbeskyttelsesmaling til beskyttelse af brandbare genstande. Disse højviskose opløsninger er ikke beregnet til direkte brandbekæmpelse og er derfor af de ovennævnte grunde også ikke egnede.

35 Også US-A-patentskrift nr. 3.354.084 beskriver til brandbekæmpelse i skove anvendelse af en gel ud fra en i vand kvældbar acrylpolymer, især let tværbundne acrylamidcopolymerer, sammen

med fint fordelte titandioxidpartikler for yderligere at øge viskositeten og opnå en lysbeskyttelse.

5 For at afhjælpe ulempen ved den høje viskositet af de beskrevne geler anbefales det i US patentskrift nr. 3.404.089, at gelen først umiddelbart før brandbekæmpelsen fremstilles ved omsætning af en lavviskos polyacrylsyredispersion med vandige opløsninger af alkali- eller ammoniumsalte. Også her er der imidlertid den ulempe, at når det til sidst kommer til brand-
10 bekæmpelse anvendes en ægte gel med meget høj viskositet, som ikke trænger ind i materialet, som det ønskes beskyttet, og at det har en dårlig opløsningsvirkning.

At brandbeskyttelsesforanstaltninger med vandige geler ikke
15 finder nogen udbredelse, forklares dels ud fra den beskedne virkning af de foreslåede fremgangsmåder, samt ud fra, at særlige indretninger er nødvendige til brandbekæmpelsesforanstaltningerne, og at der derudover forekommer korrosionsskader og miljøbelastninger.

20 Formålet med den foreliggende opfindelse er derfor at tilvejebringe et brandbekæmpelsesmiddel med den målsætning at reducere de ved brandbekæmpelsen opstående vandskader, at formindske miljøbelastningen, at muliggøre en anvendelse af alment anvendeligt udstyr og at undgå korrosionsskader.
25

Dette formål opnås ved opfindelsen ved anvendelse som slukningsvand af en dispersion af en vandig fase og en fase af ved hydratisering opkvædede gelpartikler med en diameter fra 0,1
30 til 3 mm af enkelte, vandopløselige, polære makromolekyler af stærk sugeaktive polymerer på basis af (meth)acrylsyrer, som er tværbundne således, at de kan optage 100 til 200 gange deres vægt af vand, hvor gelpartiklerne foreligger i en mængde fra 0,1 til 0,6 vægt%, beregnet som tørstof og beregnet på den
35 vandige fase, og hvor det vandige system har en viskositet under 100 mPa·s.

Vanduopløselige, i vand stærkt opkvældende polymerer er f.eks. beskrevet i de amerikanske patentskrifter nr. 4.017.653 og nr. 4.018.951. Indenfor fagområdet betegnes disse stoffer også som stærkt sugeaktive polymerer eller såkaldte superabsorbere. Dette gælder især for copolymererne af acryl- eller methacrylsyre med acrylamid, methacrylamid og acrylnitril, således som de er beskrevet i DE-patentskrift nr. 2.706.135.

Den vandige dispersion, der skal anvendes ifølge opfindelsen, fremstilles fortrinsvis ved tilsætning af kalium- eller natriumsalte af den tørre, let forgrenede copolymer på basis af natriumacrylat og/eller acrylsyre med en partikelstørrelse på 0,02 - 0,5 mm i den passende vandmængde under omrøring eller pumpning. Som tværbindingsmiddel egner sig alle olefiniske, mindst bifunktionelle monomerer, som f.eks. methylen-bis-acrylamid, divinylbenzen, trisallylcyanurat, trisallylphosphat, osv. Fremstillingen af de egnede tværbundne polymerer ved radikalisk eller Redox-polymerisation er kendt.

Til accelerering af opkvædningsforløbet kan der til de uopkvædede copolymerer eventuelt sættes findelt, aktiv kiselsyre og/eller silikater. Hos de eventuelt tilsatte aktive kiselsyrer drejer det sig om produkter, der især er kendt som fyldstoffer eller absorptionsmidler, såsom kiselsyrexerogelerne med BET-overflader over 30 m²/g, som regel mere end 100 m²/g eller de ved flammehydrolytisk spaltning af siliciumtetrachlorid vundne aktive kiselsyrer med BET-overflader på 50 - 450 m²/g (Aerosil). I stedet for de aktive kiselsyrer kan der også anvendes vandglas og de tilsvarende metalsalte og eventuelt med uorganiske syrer fældede aktive silikater, især af calcium, magnesium eller aluminium med BET-overflader over 30 m²/g i form af deres xerogeler til opfindelsens formål i kombination med de stærkt sugeaktive polymerer.

Den vandige dispersion indeholder gelpartiklerne i sådanne koncentrationer, at der stadig foreligger tilstrækkeligt frit vand til på den ene side at opnå en fremragende slukningsvirk-

ning ved minimale vandskader og på den anden side muliggøre en anvendelighed ved en meget god befugtningssevne som ved rent vand. I den vandige dispersion ifølge opfindelsen foreligger 50 - 80 vægt%, fortrinsvis 60 - 70 vægt%, af det samlede vand i gelpartiklerne.

Gelpartiklerne dannes ud fra de stærkt sugeaktive copolymerer, hvis struktur er af en sådan beskaffenhed, at de hurtigt optager vand i en mængde på 100 - 200 gange deres vægt, men imidlertid ikke opløses i vand. Såfremt der til de på denne måde opkvældede gelpartikler sættes et vandoverskud, så forbliver det overskydende vand som ren vandfase, der virker som bærer for gelpartiklerne og i vidt omfang bibeholder sin viskositet, mens gelpartiklerne skal opfattes som enkelte, diskrete makromolekyler.

Opkvældningslegemerne ifølge opfindelsen på basis af polyacrylsyre (i form af natrium- eller kaliumsaltet) svarer optimalt til opfindelsens krav og forårsager på ingen måde miljøbelastning.

Ved tilsætning af et sådant produkt i en mængde på indtil ca. 0,6 vægt% til vand fastslås kun en ubetydelig viskositetsforøgelse. Væsken forbliver fuldstændigt pumpbar og ved overgang fra rent vand til vand tilsat opkvældningslegemer blev der ved en slukningsindsats ikke af mandskabet ved sprøjten fastslået nogen forskel i håndteringen. Ved højere tilsætninger stiger viskositeten i spring, og mængden af frit vand, hvis tilstedeværelse karakteriserer den vandige dispersion ifølge opfindelsen, aftager hurtigt. Indtil en viskositet på 100 mPa·s kan man tale om "slukningsvand", som kan håndteres som rent vand.

Tilsætningen af et befugtningsmiddel er mulig og kan i specielle tilfælde, f.eks. til slukning af bomuldsboller, være til nytte.

Virkningen af et ved tilsætning af opkvældningslegemerne i en

mængde på 0,4% til vand fremstillet slukningsvand var - sådan som det blev fastslået i forsøg i stor skala - fremragende: Ved en standard-værelses-brand blev der fastslået en formindskelse af den nødvendige slukningsvandmængde og slukningstiden på 30 - 35% og en formindskelse af det fra brandstedet strømmende slukningsvand på 85%. Ved en tilsætning af 0,5 - 0,6% opkvædningslegemer forøges viskositeten allerede betragteligt, men slukningsanvendelsen kan imidlertid stadig gennemføres som sædvanlig.

De diskrete gelpartikler ifølge opfindelsen har intet tilfælles med de kendte fortykkelsesmidler, der foreslås til forøgelse af vandets vedhæftning og som forårsager en stærk viskositetsforøgelse med de dermed forbundne ulemper.

Ved indstillingen af det vandige system ifølge opfindelsen på en pH-værdi på 6 - 8 kan korrosionsfænomener hos benyttede slukningsindretninger og hos genstande, der sprøjtes af hensyn til brandbeskyttelse, undgås.

Anvendelsen af den vandige dispersion ifølge opfindelsen som slukningsvand kræver på grund af den lavere viskositet ingen særlige pumper eller rør. Ved bekæmpelsen af skovbrande eller ved brandbekæmpelse fra luften kan der ligeledes arbejdes ved hjælp af sædvanlige apparater. Endelig er anvendelse mulig i ildslukningsapparater af typen W og i sprinkleranlæg.

Ved anvendelsen af den vandige dispersion ifølge opfindelsen til brandbekæmpelse forhindrer gelpartiklerne, der føres med, ikke indtrængningen af vandet i brandgodset, men viser imidlertid i det væsentlige ingen tendens til bortstrømning og forbliver, på grund af deres egen vedhæftningsevne, hængende på de af brand truede eller brændende emner og frigiver her på den anden side uhindret ved stor varmeudvikling det i dem indeholdte vand som damp, således at den samlede mængde slukningsvand står til rådighed til afkøling og dampdannelse. Derved reduceres den nødvendige mængde slukningsvæske i forhold til sædvanlige midler væsentligt. Desuden opnås en meget virksom beskyttelse mod fremtrængningen af branden.

Ved bekæmpelse af brande i beholdere er afkølingen af beholder-
væggen af betydning. Med den vandige dispersion ifølge opfin-
delsen er det muligt under brandslukningsforløbet at sprøjte
beholdervæggen fra tid til anden med det samme rør, hvorved de
5 vedhæftende gelpartikler overflødigdgør en vedvarende overris-
ling og muliggør en bedre udnyttelse af rørkapaciteten. Faren
for genopblussen af branden forringes på grund af de til det
slukkede gods klæbende gelpartikler.

10 Tilsætningen af opkvædningslegemerne kan foregå i beholderen
i et tankbrandslukningsfartøj, i en "vandbombe" eller i sær-
lige blandebeholdere, hvorved der under indstrøningen og i nog-
le minutter efter afslutning af indstrøningen røres let eller
pumpes moderat rundt. De opkvædede gelpartikler klæber ikke
15 til hinanden. De aflejres ganske vist i ubetydeligt omfang un-
der længere holdetider, men kan selv efter ugers forløb pro-
blemløst pumpes rundt eller røres op, hvilket imidlertid nor-
malt ikke er nødvendigt.

20 Den sædvanlige måde at anvende opfindelsen på er sprøjtning
eller forstøvning af det vandige system med allerede dannede
gelpartikler. En variant, der under visse omstændigheder er at
foretrække, består i at tilsætte opkvædningslegemerne kort
før strålerøret i uopkvædet tilstand. Selv om fordelene ved
25 gelpartiklernes større vedhæftningsevne til beskyttelse af
genstande, der endnu ikke er ramt af ild, så ikke udnyttes,
opnås dog meget hurtigt en virksom beskyttelse mod vandskader,
da de efter kort tid opkvædede opkvædningslegemer tætnes fu-
ger og sprækker. Når der først engang er dannet et tætnende lag
30 af gelen, kan der, såfremt dette forekommer fornuftigt, arbej-
des videre med rent vand.

Ved skovbrande bliver en del af gelen hængende i træerne på
grund af vedhæftningsevnen og danner en god beskyttelse mod, at
35 branden springer fra én trækrone til en anden. Ved etagebrande
dannes et vanddække, der kan forhindre, at branden griber over
til resten af bygningen.

En yderligere anvendelse ifølge opfindelsen består i fremstillingen af brandslukningstæpper, der f.eks. i form af slag kan holdes klar til flugthjælp i virksomheder, der er truet af brand, og i store bygninger, såsom hoteller osv.. Den slags
5 brandslukningstæpper indeholder opkvædningslegemerne i opkvældet tilstand og er for at undgå fugtighedstab svejset inde, f.eks. i en folie.

P a t e n t k r a v.

10 -----

1. Anvendelse som slukningsvand af en dispersion af en vandig fase og en fase af ved hydratisering opkvædede gelpartikler med en diameter fra 0,1 til 3 mm af enkelte, vandopløselige,
15 polære makromolekyler af stærk sugeaktive polymerer på basis af (meth)acrylsyrer, som er tværbundne således, at de kan optage 100 til 200 gange deres vægt af vand, hvor gelpartiklerne foreligger i en mængde fra 0,1 til 0,6 vægt%, beregnet som tørstof og beregnet på den vandige fase, og hvor det vandige
20 system har en viskositet under 100 mPa·s.

2. Anvendelse af en vandig dispersion ifølge krav 1, k e n - d e t e g n e t ved, at den vandige fase indeholder natrium-, kalium- eller ammoniumioner, og makromolekylerne er et polyan-
25 ionisk acrylsyrecopolymerisat.

3. Anvendelse af en vandig dispersion ifølge krav 1, k e n - d e t e g n e t ved, at 50 - 80 vægt%, fortrinsvis 60 - 70 vægt% af det samlede vand foreligger i gelpartiklerne.
30

4. Anvendelse af en vandig dispersion ifølge krav 1, k e n - d e t e g n e t ved, at dispersionen indeholder aktiv kisel- syre og/eller silikater.

35 5. Anvendelse af en vandig dispersion ifølge ethvert af kravene 1 - 4 i ildslukningsapparater eller sprinkleranlæg.

6. Anvendelse af en vandig dispersion ifølge ethvert af kravene 1 - 4 i brandslukningstæpper og flugthjælpsslag.

5

10

15

20

25

30

35