



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

0 034 553
B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
26.10.83

(51) Int. Cl.³ : **A 62 D 1/02, A 62 D 1/04**

(21) Numéro de dépôt : **81420015.0**

(22) Date de dépôt : **12.02.81**

(54) **Compositions aqueuses concentrées génératrices de mousses, le procédé d'obtention des dites mousses et leur application à l'extinction des feux.**

(30) Priorité : **14.02.80 FR 8003640**

(43) Date de publication de la demande :
26.08.81 Bulletin 81/34

(45) Mention de la délivrance du brevet :
26.10.83 Bulletin 83/43

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
FR A 2 149 519
FR A 2 206 958
FR A 2 389 668
FR A 2 395 044

(73) Titulaire : **RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES**
"Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Aurenge, Jacques**
Chemin du Buyat La Jardinière
F-69370 Saint-Didier au Mont d'Or (FR)

(74) Mandataire : **Trollet, Maurice et al**
RHONE-POULENC RECHERCHES Centre de Recher-
ches de Saint-Fons Service Brevets B.P. 62
F-69190 Saint-Fons (FR)

EP 0 034 553 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Compositions aqueuses concentrées génératrices de mousses, le procédé d'obtention desdites mousses et leur application à l'extinction des feux

La présente invention concerne de nouvelles compositions aqueuses concentrées génératrices de mousses. Elle concerne également un procédé d'obtention desdites mousses. Elle concerne encore l'application de ces mousses, notamment, à l'extinction des feux.

Dans ce qui suit on désignera les compositions selon l'invention par le terme « émulseur concentré ».

5 Il s'agit de compositions susceptibles d'engendrer, après dilution dans l'eau, une mousse par brassage avec un gaz. On désignera par « mélange moussant » la composition obtenue par dilution de l'émulseur concentré dans l'eau.

La lutte contre les incendies de liquides hydrophobes comme par exemple les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ou de liquides hydrophiles comme par exemple les

10 alcools, les cétones aliphatiques ou cycloaliphatiques inférieures ou les autres liquides organiques polaires miscibles à l'eau a fait l'objet de nombreuses recherches.

Les mousses aqueuses sont considérées comme étant les matières les plus avantageuses pour combattre des incendies de cette nature. Ces mousses doivent réunir diverses propriétés telles que notamment un taux d'expansion élevé, une stabilité de la mousse élevée dans le temps, une rétention

15 d'eau importante. Les émulseurs concentrés qui servent à préparer de pareilles mousses comportent en général de l'eau, une matière tensio-active moussante, un stabilisant de mousse et un additif jouant le rôle d'un antigel et d'un tiers-solvant facilitant la dissolution des divers constituants du mélange dans la phase aqueuse.

Afin d'améliorer la stabilité de ces mousses, leur résistance au feu et par conséquent leur pouvoir

20 d'extinction, on a proposé dans le brevet français n° 1 438 693 et dans la demande française n° 77/14309 publiée sous le n° 2 389 668 d'introduire dans l'émulseur liquide un polymère soluble dans l'eau comme par exemple un polysaccharide. Ledit polymère, par insolubilisation puis précipitation, donne naissance à une pellicule à la proche surface du combustible enflammé qui protège la couverture de mousse qui se trouve au-dessus, de sorte que le feu est plus facilement éteint. Les polymères de ce type seront désignés

25 dans ce qui suit par l'expression « polymères pelliculants ».

Selon les termes du brevet américain n° 4 060 489, l'effet bénéfique apporté par le polysaccharide se fait surtout sentir lors de l'extinction de feux de liquides polaires. Par contre l'action extinctrice des mousses vis-à-vis des feux de liquides hydrophobes est plus lente à se produire et la protection contre la

30 réinflammation n'est pas aussi efficace. De manière à réduire ces inconvénients, on a proposé dans le brevet américain précité d'ajouter dans l'émulseur liquide contenant le polysaccharide un agent filmogène qui est constitué par le mélange d'un tensio-actif fluorocarboné avec un tensio-actif siliconé. Les mousses obtenues présentent alors la propriété supplémentaire de former un film d'eau isolant à la surface du combustible lors de la destruction de la mousse au contact de la flamme ou de la chaleur. C'est le film d'eau, produit de la destruction de la mousse, qui est dans ce cas le véritable agent

35 extincteur. Les liquides émulseurs conduisant à une mousse à formation de film aqueux appartiennent à la catégorie des AFFF (Aqueous Film — Forming Foam).

La conjonction des deux propriétés précitées (formation d'un film aqueux + précipitation d'une pellicule de polymère en surface du combustible enflammé) a donc permis de réaliser des mousses assez

40 efficaces sur des feux de liquides hydrophiles comme sur des feux de liquides hydrophobes. A titre d'exemple d'émulseur conduisant à des mousses, présentant ces deux propriétés, que l'on trouve actuellement dans le commerce, on citera l'émulseur Light Water ATC FC 600 (marque déposée) de la Société MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY (3M).

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, de nouvelles compositions aqueuses concentrées comprenant un polymère pelliculant qui sont génératrices de

45 mousses présentant les propriétés :

- de pouvoir éteindre aussi bien des feux de liquides hydrophiles (ou polaires) que des feux de liquides hydrophobes,
 - de pouvoir offrir des performances d'extinction supérieures à celles des mousses de l'art
- antérieur, notamment du type de celles issues d'un émulseur comprenant un agent filmogène et un
- 50 polymère pelliculant,
- lesdites propriétés pouvant se manifester bien que le mécanisme d'extinction mis en jeu ne fasse pas appel à la formation d'un film d'eau isolant à la surface du combustible.

Plus précisément, la présente invention a pour objet de nouveaux émulseurs concentrés renfermant :

- 55 [A] de l'eau et
- [B] un mélange organique comprenant :
- (a) une matière tensio-active moussante,
 - (b) un polymère pelliculant soluble en milieu aqueux
 - (c) un stabilisant de mousse,
- 60 (d) un additif antigel tiers-solvant,

caractérisés en ce que la matière tensio-active (a) est constituée par un mélange associant un

composé (α) et un composé (β), (α) désignant un tensio-actif fluorocarboné aliphatique cationique ou non ionique et (β) désignant un tensio-actif non fluoré classique anionique.

D'une manière générale, les émulseurs concentrés selon la présente invention renferment de 20 % à 80 % en poids d'eau [A] et de 80 % à 20 % en poids du mélange organique [B].

- 5 Les proportions des constituants de la partie [B] sont généralement choisies entre les limites suivantes, exprimant le pourcentage pondéral de chacun des constituants (a), (b), (c) et (d) dans le mélange (a) + (b) + (c) + (d) :

- 10 de 10 % à 60 % de matière tensio-active (a),
de 0,1 % à 10 % et de préférence de 0,2 à 5 % de polymère pelliculant (b)
de 0,1 % à 10 % et de préférence de 0,2 à 5 % de stabilisant (c)
de 20 % à 80 % et de préférence de 40 % à 70 % d'additif (d).

- 15 Les proportions de tensio-actif fluorocarboné (α) et de tensio-actif classique (β) dans la matière tensio-active (a) peuvent varier dans de larges limites. Plus précisément, ces proportions sont déterminées de manière à ce que :

— le pourcentage pondéral de chacun des composés (α) et (β) dans le mélange (a) varie entre les limites suivantes :

- 20 de 3 % à 60 % et de préférence de 5 % à 40 % de composé (α),
de 97 % à 40 % et de préférence de 95 % à 60 % de composé (β),

— et le pourcentage pondéral de composé (α) par rapport au poids total de l'émulseur concentré ([A] + [B]) représente au plus 3 % et de préférence au plus 2 %.

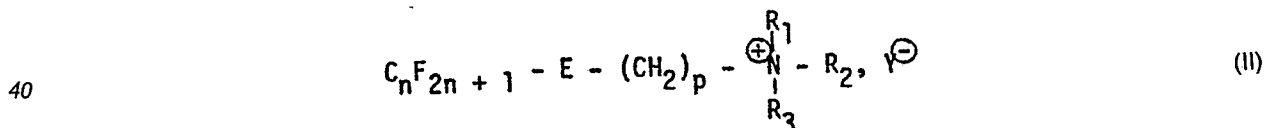
- 25 Les agents tensio-actifs fluorocarbonés (α) auxquels on peut faire appel dans la présente invention sont des composés de formule générale :



- 30 dans laquelle :

- R_f , qui est une partie hydrophobe, représente un radical monovalent aliphatique fluorocarboné ;
— E, représente un lien valentiel simple, ou un radical divalent ;
— X, qui est une partie hydrophile, représente soit un groupe cationique, soit un groupe non ionique.

- 35 S'agissant de tensio-actifs fluorocarbonés cationiques, on peut faire appel de préférence à des composés, répondant à la structure (I), de formule :



dans laquelle :

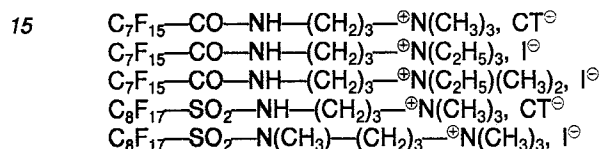
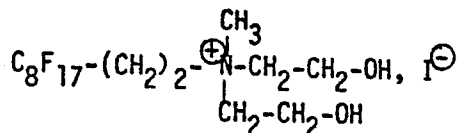
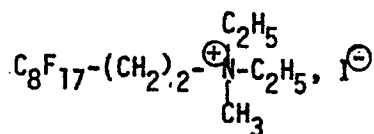
- 45 — $C_n F_{2n+1}$ représente un radical linéaire ou ramifié avec n allant de 5 à 20 ;
— E représente un lien valentiel simple ou un radical divalent tel que : —O—, —CO—, —SO₂—, —NR₄—, —CO—NR₄—, —SO₂—NR₄—, —COO—, —(CH₂)_q—O—, (CH₂)_q—O—, —(CH₂)_q—SO₂—, —(CH₂)_q—NR₄—, —(CH₂)_q—COO—, —(CH₂)_q—CO—NR₄—, ou —(CH₂)_q—SO₂—NR₄—,
où le symbole R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone et q est un nombre allant de 1 à 3 ;
50 — p est un nombre allant de 0 à 6 ;
— R₁, R₂ et R₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carboné, ou un radical de formule —R₅—CH dans laquelle R₅ représente un radical —CH₂—, —CH₂—CH₂—, ou —CH—CH₂— ;
55 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array}$

— Y[⊖] est un anion quelconque, par exemple un anion dérivé d'un halogénure, un sulfate, un alkylsulfate, un phosphate, un sulfonate, un alkyl- ou arylsulfonate, ou un acétate.

Comme tensio-actifs fluorocarbonés cationiques plus particulièrement utilisables, on peut citer les composés de formule (II) dans laquelle :

- 60 — n est un nombre allant de 5 à 12 ;
— E représente un lien valentiel ou un radical divalent tel que —CO—NR₄— ou —SO₂—NR₄— ;
— p est un nombre allant de 2 à 4 ;
— le cation ammonium est un cation ammonium quaternaire ;
— Y[⊖] est un anion dérivé d'un halogénure.

- 65 Les composés qui conviennent tout particulièrement bien sont les suivants :



Des agents tensio-actifs de ce type sont connus et décrits par exemple dans les demandes de brevet français n° 71/43 625 publiée sous le n° 2 117 416, n° 73/23 870, publiée sous le n° 2 191 152 et n° 74/00 789 publiée sous le n° 2 257 665. Certains sont disponibles dans le commerce.

S'agissant de tensio-actifs fluorocarbonés non ioniques, on peut faire appel de préférence à des composés, répondant à la structure (I), de formule :



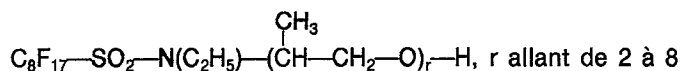
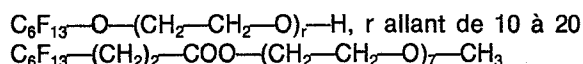
dans laquelle :

- le radical $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, E et R_6 ont les significations données ci-avant dans la formule (II) ;
- r est un nombre allant de 2 à 30 ;
- R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone.

Comme tensio-actifs fluorocarbonés non ioniques plus particulièrement utilisables, on peut citer les composés de formule (III) dans laquelle :

- n est un nombre allant de 5 à 12 ;
- E représente un radical divalent tel que $-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{COO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}_4-$, $-\text{SO}_2-\text{NR}_4-$
- r est un nombre allant de 2 à 20

Les composés qui conviennent tout particulièrement bien sont les suivants :



Des agents tensio-actifs de ce type sont connus et décrits par exemple dans la demande de brevet français n° 71/43 625, publiée sous le n° 2 117 416 et dans le brevet belge n° 799 476. Certains sont disponibles dans le commerce.

La nature de l'agent tensio-actif non fluoré (β) n'est pas critique dès l'instant qu'il s'agit d'un agent moussant de nature anionique. Ces composés sont connus et ont été largement décrits dans la technique. Pour le choix de l'agent tensio-actif (β) on peut se reporter par exemple à l'Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, volume 19, pages 512 à 531.

Comme exemples d'agents tensio-actifs anioniques qui peuvent être utilisés dans la présente invention on peut citer : les sulfonates alcalins tels que les alkylsulfonates, les arylsulfonates ou les alkylarylsulfonates, en particulier les alkylbenzènesulfonates tels que les dodécylbenzènesulfonates de sodium, les tridécylbenzènesulfonates de sodium, les nonylbenzènesulfonates de sodium, les hexadécylbenzènesulfonates de sodium, les décylbenzènesulfonates de sodium ; les sels alcalins des sulfosuccinates de dialkyles dérivés d'alcools à longue chaîne tels que les sels de sodium des sulfosuccinates de di(éthyl-2 hexyle), de didécyle, de dilauryle, de dioctyle, de ditridécyle ; les sulfates de dialkyles, les sulfates mixtes d'alkyles et d'alcanolamines ou les sulfates mixtes d'alkyles et de métaux alcalins ou d'ammonium tels que le sulfate de dodécyle et de triéthanolamine, le sulfate de lauryle et de sodium, le sulfate de lauryle et d'ammonium, le sulfate d'éthyle-2 hexyle et de sodium, le sulfate de dodécyle et de sodium.

Parmi les tensio-actifs non fluorés anioniques précités, les sulfates mixtes d'alkyles comportant au moins 8 atomes de carbone dans le reste alkyle et de métaux alcalins peuvent être utilisés préférentielle-

ment.

Les polymères pelliculants (b) auxquels on fait appel dans les compositions selon la présente invention peuvent être de natures très diverses dès lors qu'ils sont solubles en milieu aqueux. Parmi de tels polymères on peut citer les polymères de poids moléculaire élevé d'oxyde d'éthylène, les alcools polyvinyliques, les acides ou les sels d'acides polyacryliques ou polyméthacryliques, les polyacry- ou méthacrylamides, les polysaccharides comme les amidons, les celluloses, les gommes naturelles ou synthétiques.

Les polymères pelliculants qui sont utilisés de préférence sont en général les gommes synthétiques appartenant à la classe des hétéropolysaccharides d'origine microbienne. On entend par — hétéropolysaccharides d'origine microbienne », les produits exocellulaires linéaires de poids moléculaire élevé, de préférence supérieur à un million, obtenus par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action de bactéries du genre XANTHOMONAS, ou ARTHROBACTER ou des champignons appartenant au genre SCLEROTIUM.

Les espèces représentatives de bactéries ou de champignons dont on peut se servir pour la fabrication de ces hétéropolysaccharides comprennent par exemple : le XANTHOMONAS BEGONIAE, le XANTHOMONAS CAMPESTRIS, le XANTHOMONAS CAROTAEN, le XANTHOMONAS HEDERAE, le XANTHOMONAS INCANAE, le XANTHOMONAS MALVACEARUM, le XANTHOMONAS PAPAVERICOLA, le XANTHOMONAS PHASEOLI, le XANTHOMONAS PISI, le XANTHOMONAS VASCULORUM, le XANTHOMONAS VESICATORIA, le XANTHOMONAS VITANS, le XANTHOMONAS PELARGONII ; l'ARTHROBACTER STABILIS, l'ARTHROBACTER VISCOSUS ; le SCLEROTIUM GLUCANICUM, le SCLEROTIUM ROLFII.

Les procédés d'obtention des hétéropolysaccharides précités ont fait l'objet de nombreuses publications et brevets (cf. par exemple les brevets américains n° 3 000 790, 3 271 267, 3 555 447, 3 391 060 et la demande française n° 78/01 572, publiée sous le n° 2 414 555).

Parmi ces divers hétéropolysaccharides, celui qui résulte de la fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action de l'espèce XANTHOMONAS CAMPESTRIS convient tout particulièrement bien.

Comme agent stabilisant de mousses (c), on peut mettre en œuvre des composés très divers bien connus de l'homme de l'art. Toutefois on fait appel de préférence à des alcools gras aliphatiques comportant de 8 à 25 atomes de carbone dans le reste aliphatique tels que les alcools laurique, myristique, cétylique.

Comme additif (d) jouant le rôle d'antigel et de tiers-solvant pour les divers ingrédients de la composition moussante concentrée, on peut faire appel à des glycols ou polyols ou à leurs éthers d'alcanols tel que l'éthylène glycol, le diéthylèneglycol, le diglyme, le butoxyéthanol. On peut utiliser des mélanges de pareils additifs.

Les émulseurs concentrés selon l'invention sont obtenus par addition des divers ingrédients ensemble ou séparément à l'eau qui peut contenir le cas échéant le tiers-solvant ; suivant les cas on peut également dissoudre ou disperser un ou deux ingrédients dans l'eau et le ou les autres dans le tiers-solvant et procéder ensuite au mélangeage des solutions et/ou dispersions ainsi obtenues.

Pour obtenir des mousses à partir des émulseurs de l'invention ces derniers sont d'abord dilués avec de l'eau. Généralement, les émulseurs sont dilués par addition de 10 fois à 75 fois leur poids d'eau. Le mélange moussant ainsi obtenu est ensuite brassé à l'aide d'un gaz (air, azote, argon) par les moyens habituels bien connus de l'homme de l'art afin d'engendrer la mousse. A cet effet, on peut faire appel à n'importe quel type d'appareil assurant une dispersion efficace d'un gaz dans un liquide et un brassage énergique de ce dernier. Il peut s'agir d'un système d'injection d'un gaz dans un liquide au moyen d'une buse et d'une trompe de venturi ou d'un système d'agitation par turbine par exemple.

Les émulseurs concentrés selon la présente invention sont particulièrement destinés aux feux de solvants polaires miscibles à l'eau et d'hydrocarbures. Mélangés à de l'eau douce, ou à de l'eau de mer et utilisés dans des équipements à mousse, lesdits émulseurs concentrés forment une mousse dont la tenue assure la complète extinction des feux.

Toutefois les émulseurs concentrés selon l'invention peuvent convenir encore dans d'autres applications. Ainsi ils peuvent être mis en œuvre pour la lutte contre les poussières dans des enceintes ou à l'air libre : par exemple on peut les utiliser pour débarrasser des enceintes souillées accidentellement ou non par des poussières toxiques ou radioactives en remplissant complètement lesdites enceintes de mousse ; on peut également les mettre en œuvre pour prévenir la diffusion de poussières à partir des supports ou des vecteurs les plus divers. C'est ainsi que l'on peut supprimer les poussières engendrées par un convoyeur de minerai tel qu'un convoyeur de charbon en fond de mine ; on peut également les utiliser pour fixer les poussières existant sur des blocs de matières les plus diverses : par exemple charbon, brais de houille.

Les émulseurs concentrés selon l'invention peuvent être employés encore en tant que moyen pour prévenir les incendies. En effet, les mousses aqueuses obtenues, très stables, peuvent être utilisées comme protection dans un local exposé au feu et non accessible, par exemple une arrière taille de mine, notamment de charbon. Cette mousse, déversée dans l'arrière taille joue le rôle d'une barrière étanche à l'air et empêche le contact entre le minerai et l'air. Un collage des fines se produit, ce qui conduit à une diminution très importante de l'oxydation donc de l'échauffement du minerai.

Ces mousses constituent aussi un moyen privilégié d'extinction d'incendie dans une arrière taille de

mine, compte tenu que la mousse aqueuse est le seul véhicule d'eau pouvant être facilement introduit dans une arrière taille de mine sans dommage pour le matériel de taille.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique.

5

Exemple 1

On prépare un mélange moussant conforme à la présente invention par addition à 94 parties en poids d'eau de 6 parties en poids d'un émulseur concentré ayant la composition pondérale suivante :

10

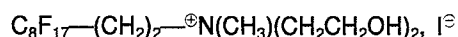
[A] 61,1 % d'eau

[B] 38,9 % d'une partie organique contenant :

(a) 31,6 % d'une matière tensio-active constituée par un mélange de :

15

— 13 % en poids de tensio-actif fluorocarboné cationique (α) de formule :



20

— 87 % en poids de sulfate mixte de lauryle et de sodium à titre de tensio-actif non fluoré anionique (β)

(b) 2,6 % en poids d'un hétéropolysaccharide obtenu par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action du XANTHOMONAS CAMPESTRIS commercialisé par la Société RHONE POULENC sous la marque déposée RHODOPOL 23.

25

(c) 1,3 % en poids d'alcool laurique

(d) 64,5 % en poids d'additif constitué par un mélange de 29,5 % en poids de β -butoxyéthanol et de 70,5 % en poids d'éthylèneglycol.

En utilisant comme gaz porteur de l'air, on prépare une mousse de bas foisonnement compris entre 8 et 10 et on l'utilise pour l'extinction d'un bac contenant de l'isopropanol en feu. Les conditions de réalisation de l'essai (caractéristique du bac, volume de liquide à éteindre, modalités de confection et de projection de la mousse, test de réinflammation) sont conformes à la norme AFNOR S 60-201, paragraphe 5.4. On note le temps d'extinction et le temps de réinflammation totale.

On a réalisé un essai identique à partir de l'émulseur commercialisé par la Société 3M sous la marque déposée Light Water ATC-type FC 600 (essai A).

35

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

40

Exemple/Essai	Temps d'extinction	Temps de réinflammation totale
Exemple 1	1 mn 26 s	16 mn 37 s
Essai A	2 mn 49 s	4 mn 50 s

45

Exemple 2

On a réalisé un essai identique à l'exemple 1 avec un émulseur présentant la même composition que celle indiquée dans cet exemple sauf en ce qui concerne la matière tensio-active moussante (a) : on fait appel maintenant à une association d'un tensio-actif fluoro-carboné (α) non ionique de formule : $\text{C}_8\text{F}_{13}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_r-\text{H}$ (r allant de 10 à 20) avec un tensio-actif non fluoré anionique (sulfate mixte de lauryle et de sodium).

50

L'extinction du feu d'isopropanol conformément à la norme AFNOR précitée conduit au résultat suivant.

55

Temps d'extinction : 2 mn 30 s.

Temps de réinflammation totale : 18 mn 27 s.

Exemples 3 à 9

Il s'agit d'exemples comparatifs qui sont faits dans le but de démontrer la spécificité de l'action de l'association des tensioactifs (α) + (β) conforme à la présente invention. Plus précisément les essais d'extinction qui ont été réalisés montrent ce qui se passe quand on fait appel à des associations d'un tensio-actif fluorocarboné avec un tensio-actif non fluoré classique qui présentent une autre nature que celle de l'association (α) + (β) conforme à la présente invention.

65

On opère dans cette optique les essais d'extinction comme indiqué à l'exemple 1 en modifiant, dans

l'émulseur, uniquement la composition de la matière tensio-active moussante (a).

Le tableau qui est donné ci-après résume les conditions opératoires de ces exemples comparatifs et les résultats obtenus en matière d'extinction d'un feu d'isopropanol conformément à la norme AFNOR précitée.

5

Matière tensio-active moussante (a)			
Exemple	Tension-actif fluorocarboné	Tensio-actif non fluoré classique	Temps d'extinction
3	Cationique : composé (α) de l'exemple 1	Cationique : bromure de tétraalkylammonium comportant de 12 à 18 carbones dans les chaînes alkyles	Aucune extinction
4	Cationique : composé (α) de l'exemple 1	Non ionique : nonylphénolpolyéthoxylé de formule : $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_9-H$	Aucune extinction
5	Non ionique : composé (α) de l'exemple 2	Cationique : bromure de l'exemple 3	Aucune extinction
6	Non ionique : composé (α) de l'exemple 2	Non ionique : nonylphénolpolyéthoxylé de l'exemple 4	Aucune extinction
7	Anionique : composé de formule $C_8F_{17}-(CH_2)_2-COO^-K^+$	Anionique : composé (β) de l'exemple 1 ou 2	Aucune extinction
8	Anionique : composé de l'exemple 7	Cationique : bromure de l'exemple 3	Aucune extinction
9	Anionique : composé de l'exemple 7	Non ionique : nonylphénolpolyéthoxylé de l'exemple 4	Aucune extinction

La spécificité de l'action de l'association de tensio-actifs (α) + (β) conforme à l'invention est clairement démontrée par la comparaison des exemples 1 et 2 avec les exemples comparatifs 3 à 9. Cette spécificité d'action et le fait que l'art antérieur ne suggère en rien un pareil comportement des tensio-actifs (α) et (β), permettent de conclure à la non évidence de la présente invention.

Exemple 10

Nous allons montrer dans cet exemple que le mélange moussant décrit à l'exemple 1 peut servir aussi pour éteindre un feu d'hydrocarbure avec des performances équivalentes ou supérieures à celles d'un émulseur AFFF du commerce.

L'essai consiste à éteindre un feu d'essence F en opérant selon les indications prévues dans la norme AFNOR S 60-201, paragraphe 5.2.

A titre comparatif un essai identique avec l'émulseur Light Water ATC-type FC 600 (marque déposée) de la Société 3 M a été réalisé (essai B).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Exemple/Essai	Temps d'extinction	Temps de réinflammation totale
Exemple 10	42 s 5/10	8 mn
Essai B	40 s	6 mn 30 s

Exemple 11

Dans cet exemple, nous allons montrer à l'aide de deux tests que l'émulseur concentré décrit à l'exemple 1 n'appartient pas à la catégorie des AFFF.

1. Test n° 1 :

Ce premier test consiste à mesurer la tension superficielle du liquide issu de la décantation d'une mousse semblable à celle obtenue conformément à l'exemple 1.

On sait que la condition de formation d'un film aqueux B à la surface d'un liquide A non miscible à l'eau est que le coefficient d'étalement S déduit de la loi d'adhésion de Dupré soit positif, c'est-à-dire que l'on doit pouvoir vérifier les relations suivantes :

$$S = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}) > 0$$

ou

$$\gamma_B < \gamma_A - \gamma_{AB} \quad (IV)$$

dans lesquelles :

- γ_A représente la tension superficielle du liquide A non miscible à B
- γ_B représente la tension superficielle du liquide aqueux B
- γ_{AB} représente la tension interfaciale entre les deux liquides A et B (cf. à ce propos le brevet belge n° 799.476).

Nous avons mesuré la tension superficielle γ_B du liquide aqueux B issu de la décantation d'une mousse de bas foisonnement obtenue à partir du même mélange moussant que celui décrit à l'exemple 1 précité : $\gamma_B = 21 \cdot 10^{-3}$ N/m.

A titre comparatif, nous avons mesuré aussi la tension superficielle $\gamma_{B'}$ du liquide aqueux B' issu de la décantation d'une mousse de bas foisonnement obtenue à partir du mélange moussant préparé par addition à 96 parties en poids d'eau de 6 parties en poids de l'émulseur Light Water ATC-type FC 600 de la Société 3M : $\gamma_{B'} = 15,5 \cdot 10^{-3}$ N/m.

Nous choisissons de déposer les mousses sur un liquide A non miscible à l'eau qui est de l'essence F. La tension superficielle γ_A de ce liquide est égale à $21,5 \cdot 10^{-3}$ N/m.

S'agissant des tensions interfaciales entre d'une part les liquides A et B et d'autre part les liquides A et B', on trouve des valeurs identiques égales à $4,5 \cdot 10^{-3}$ N/m.

On peut donc constater, lorsque l'on rassemble toutes ces valeurs de tension superficielle, qu'il correspond à l'émulseur selon l'exemple 1 une tension superficielle γ_B ($21 \cdot 10^{-3}$ N/m) qui est bien trop élevée pour vérifier la relation (IV), puisque la différence $\gamma_A - \gamma_{AB}$ est égale à $17 \cdot 10^{-3}$ N/m. Les conditions de formation d'un film aqueux à la surface de l'essence F ne sont donc pas remplies.

Avec l'émulseur de la Société 3M qui appartient à la catégorie des AFFF, on vérifie bien la relation (IV), puisque $\gamma_{B'}$ ($15,5 \cdot 10^{-3}$ N/m) est inférieur à la différence $\gamma_A - \gamma_{AB'}$ ($17 \cdot 10^{-3}$ N/m).

2. Test n° 2 :

Ce test consiste à mettre en évidence le pouvoir filmogène d'un mélange moussant par la mesure de l'évaporation de cyclohexane contenu dans un récipient à la surface duquel est déposée une petite quantité dudit mélange moussant. La méthode utilisée est celle qui est décrite dans la revue : FIRE TECHNOLOGY, volume 13, février 1977 (pages 13 à 20) sous le titre : A technique for the Evaluation of AFFF Sealing Characteristics. Le principe de ce test consiste à envoyer un courant d'azote sur la surface de l'ensemble : cyclohexane + film mince surnageant de mélange moussant et à récupérer à l'aide d'un collecteur approprié, le courant azoté de balayage chargé éventuellement par le cyclohexane d'évaporation. Un spectrophotomètre infra-rouge permet de mesurer la proportion de cyclohexane entraîné. Pour un mélange moussant dépourvu d'un pouvoir filmogène, la proportion de cyclohexane entraîné est maximale et on dit alors que l'étanchéité est nulle. L'intensité de la bande d'absorption à 2920 cm^{-1} est utilisée pour mesurer la concentration du cyclohexane dans le gaz de balayage. Le détecteur infra-rouge est équipé de manière à fournir directement une courbe donnant la variation de l'absorption infra-rouge du gaz de balayage récupéré en fonction du temps, laquelle courbe est aisément convertie ensuite en une courbe de pourcentage d'étanchéité.

Nous avons testé de cette manière les mélanges moussants utilisés dans le test n° 1 : celui préparé à partir de l'émulseur concentré selon l'invention décrit à l'exemple 1 et celui préparé à partir de l'émulseur Light Water ATC-Type FC 600 de la Société 3M.

Les résultats obtenus sont les suivants :

— avec l'émulseur décrit à l'exemple 1, la courbe du pourcentage d'étanchéité en fonction du temps est une droite d'ordonnée pratiquement nulle, ce qui indique l'absence totale d'étanchéité donc d'un film aqueux surmontant la surface du cyclohexane ;

— avec l'émulseur de la Société 3M, on obtient une courbe indiquant un pourcentage d'étanchéité de l'ordre de 95 % à 100 % au bout d'une quinzaine de seconde, ce qui est conforme au comportement des

émulseurs de la catégorie des AFFF.

Le fait que l'émulseur concentré décrit à l'exemple 1 n'appartienne pas à la catégorie des AFFF, joint au fait qu'il est capable d'engendrer des mousses aussi efficaces et même plus efficaces (notamment en ce qui concerne le temps de réinflammation totale) que les mousses issues d'émulseurs AFFF pour éteindre les feux de liquides hydrophobes (cf. exemple 10), constitue un autre critère de non évidence de la présente invention.

Revendications

1. Compositions aqueuses concentrées génératrices de mousses renfermant :

[A] de l'eau et

[B] un mélange organique comprenant :

- (a) une matière tensio-active moussante,
- (b) un polymère pelliculant soluble en milieu aqueux,
- (c) un stabilisant de mousse,
- (d) un additif anti-gel et tiers solvant,

caractérisées en ce que la matière tensio-active moussante (a) est constituée par un mélange associant un composé (α) et un composé (β), (α) désignant un tensio-actif fluorocarboné aliphatique cationique ou non ionique et (β) désignant un tensio-actif non fluoré classique anionique.

2. Compositions aqueuses concentrées génératrices de mousses selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles renferment :

[A] de 20 % à 80 % en poids d'eau

[B] de 80 % à 20 % en poids d'un mélange organique ayant la composition pondérale suivante :

- (a) de 10 % à 60 % de matière tensio-active
- (b) de 0,1 % à 10 % de polymère pelliculant
- (c) de 0,1 % à 10 % de stabilisant
- (d) de 20 % à 80 % d'additif

3. Compositions aqueuses concentrées selon la revendication 2, caractérisées en ce que les proportions de tensio-actif fluorocarboné (α) et de tensio-actif classique (β) dans la matière tensio-active (a) sont déterminées de manière à ce que :

— le pourcentage pondéral de chacun des composés (α) et (β) dans le mélange (a) varie entre les limites suivantes :

de 3 % à 60 % de composé (α)

de 97 % à 40 % de composé (β)

— et le pourcentage pondéral de composé (α) par rapport au poids total de l'émulseur concentré ([A] + [B]) représente au plus 3 %.

4. Compositions aqueuses concentrées selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que l'agent tensio-actif fluorocarboné (α) est un composé de formule générale :



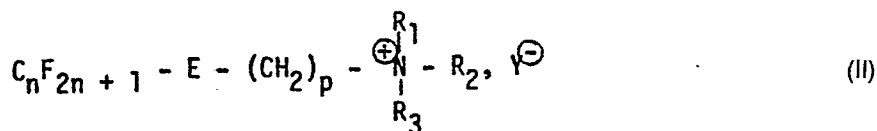
dans laquelle :

— R_f , qui est une partie hydrophobe, représente un radical monovalent aliphatique fluorocarboné,

— E représente un lien valentiel simple ou un radical divalent

— X, qui est une partie hydrophile, représente soit un groupe cationique, soit un groupe non ionique.

5. Compositions aqueuses concentrées selon la revendication 4, caractérisées en ce que l'agent tensio-actif fluorocarboné cationique (α) est un composé de formule :



dans laquelle :

— $C_n F_{2n+1}$ représente un radical linéaire ou ramifié avec n allant de 5 à 20 ;

— E représente un lien valentiel simple ou un radical divalent tel que : —O—, —CO—, —SO₂—, —NR₄—, —CO—NR₄—, —SO₂—NR₄—, —COO—, —(CH₂)_q—O—, —(CH₂)_q—CO—, —(CH₂)_q—SO₂—, —(CH₂)_q—NR₄—, —(CH₂)_q—COO—, —(CH₂)_q—CO—NR₄—, ou —(CH₂)_q—SO₂—NR₄—,

où R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone et q est un nombre allant de 1 à 3 ;

— p est un nombre allant de 0 à 6 ;

5 — R_1 , R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical de formule $-R_5-OH$ dans laquelle R_5 représente un radical $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, ou $-CH(CH_3)-CH_2-$;

10 — $\gamma^\ominus$ est un anion quelconque, par exemple un anion dérivé d'un halogénure, un sulfate, un alkylsulfate, un phosphate, un sulfonate, un alkyl- ou arylsulfonate, ou un acétate.

6. Compositions aqueuses concentrées selon la revendication 4, caractérisées en ce que l'agent tensio-actif fluoro-carboné non ionique (α) est un composé de formule :



15

dans laquelle :

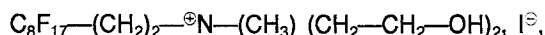
— le radical C_nF_{2n+1} , E et R_5 ont les significations données ci-avant dans la formule (II) ;

— r est un nombre allant de 2 à 30 ;

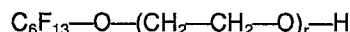
— R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone.

20

7. Compositions aqueuses concentrées selon la revendication 4, caractérisées en ce que l'agent tensio-actif fluorocarboné (α) est soit le composé cationique de formule :



25 soit le composé non ionique de formule :



dans laquelle r va de 10 à 20.

30

8. Compositions aqueuses concentrées selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que l'agent tensio-actif non fluoré anionique (β) est pris dans le groupe formé par les sulfonates alcalins, les sels alcalins de sulfosuccinates de dialkyles, les sulfates de dialkyles, les sulfates mixtes d'alkyles et d'alcanolamines, les sulfates mixtes d'alkyles et de métaux alcalins ou d'ammonium.

35

9. Compositions aqueuses concentrées selon la revendication 8, caractérisées en ce que l'agent tensio-actif (β) est un sulfate mixte d'alkyle comportant au moins 8 atomes de carbone dans le reste alkyle et de métal alcalin.

10. Compositions aqueuses concentrées selon la revendication 9, caractérisées en ce que l'agent tensio-actif (β) est le sulfate mixte de lauryle et de sodium.

40

11. Compositions aqueuses concentrées selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que le polymère pelliculant (b) est un hétéropolysaccharide obtenu par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action de bactéries du genre XANTHOMONAS, ou ARTHROBACTER ou de champignons appartenant au genre SCLEROTIUM.

45

12. Compositions aqueuses concentrées selon la revendication 11, caractérisées en ce que l'hétéropolysaccharide est obtenu par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action de bactéries de l'espèce XANTHOMONAS CAMPESTRIS.

13. Compositions aqueuses concentrées selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce que le stabilisant de mousse (c) est choisi dans le groupe formé par les alcools gras aliphatiques comportant de 8 à 25 atomes de carbone.

50

14. Compositions aqueuses concentrées selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que l'additif (d) est un glycol, un polyol, un éther de glycol ou de polyol et d'un alcanol, ou un mélange de ces composés.

55

15. Procédé d'obtention de mousses à partir des compositions concentrées selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on provoque le brassage par un gaz par tout moyen approprié d'une solution obtenue par addition à la composition concentrée de 10 à 75 fois son poids d'eau.

16. Emploi des mousses selon la revendication 15 pour éteindre des feux de liquides hydrophiles et des feux de liquides hydrophobes.

60 Claims

1. Concentrated aqueous foam-generating compositions containing :

[A] water and

65

[B] an organic mixture comprising :

- (a) a foaming surface-active substance,
- (b) a film-forming polymer which is soluble in an aqueous medium,
- (c) a foam stabiliser and
- (d) an anti-freeze/auxiliary solvent additive,

5 characterised in that the foaming surface-active substance (a) consists of a mixture in which a compound (α) is associated with a compound (β), (α) denoting a cationic or non-ionic aliphatic fluorocarbon surface-active agent and (β) denoting a conventional anionic non-fluorinated surface-active agent.

2. Concentrated aqueous foam-generating compositions according to Claim 1, characterised in that they contain :

10

[A] from 20 % to 80 % by weight of water and

[B] from 80 % to 20 % by weight of an organic mixture having the following composition by weight :

- (a) from 10 % to 60 % of surface-active substance,
- (b) from 0.1 % to 10 % of film-forming polymer,
- (c) from 0.1 % to 10 % of stabiliser and
- (d) from 20 % to 80 % of additive.

15

3. Concentrated aqueous foam-generating compositions according to Claim 2, characterised in that the proportions of fluorocarbon surface-active agent (α) and of conventional surface-active agent (β) in the surface-active substance (a) are determined so that :

20

— the percentage by weight of each of the compounds (α) and (β) in the mixture (a) varies between the following limits :

- from 3 % to 60 % of compound (α) and
- from 97 % to 40 % of compound (β),

25

— and the percentage by weight of compound (α), relative to the total weight of the concentrated emulsifier ([A] + [B]), represents at most 3 %.

4. Concentrated aqueous compositions according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the fluorocarbon surface-active agent (α) is a compound of the general formula :

30

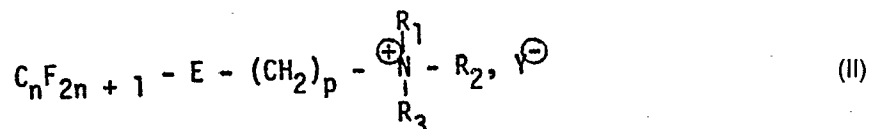


in which :

- R_f , which is a hydrophobic part, represents a monovalent aliphatic fluorocarbon radical ;
- E represents a single valence bond or a divalent radical ; and
- X, which is a hydrophilic part, represents either a cationic group or a non-ionic group.

5. Concentrated aqueous compositions according to Claim 4, characterised in that the cationic fluorocarbon surface-active agent (α) is a compound of the formula :

40



45

in which :

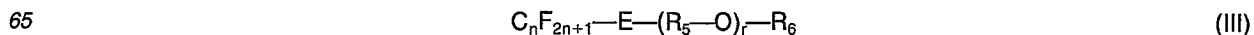
- C_nF_{2n+1} represents a linear or branched radical in which n ranges from 5 to 20 ;
- E represents a single valence bond or a divalent radical such as : —O—, —CO—, —SO₂—, —NR₄—, —CO—NR₄—, —SO₂—NR₄—, —COO—, —(CH₂)_q—O—, —(CH₂)_q—CO—, —(CH₂)_q—SO₂—, —(CH₂)_q—NR₄—, —(CH₂)_q—COO—, —(CH₂)_q—CO—NR₄— or —(CH₂)_q—SO₂—NR₄—,
- in which R₄ represents a hydrogen atom or an alkyl radical containing from 1 to 3 carbon atoms and q is a number ranging from 1 to 3 ;
- p is a number ranging from 0 to 6 ;
- R₁, R₂ and R₃, which can be identical or different, each represent a hydrogen atom, a linear or branched alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms, or a radical of the formula —R₅—OH, in which R₅ represents a radical —CH₂—, —CH₂—CH₂— or CH—CH₂— ; and

55



— Y[⊖] is any anion, for example an anion derived from a halide, a sulphate, an alkyl-sulfate, a phosphate, a sulphonate, an alkyl- or aryl-sulphonate or an acetate.

6. Concentrated aqueous compositions according to Claim 4, characterised in that the non-ionic fluoro-carbon surface-active agent (α) is a compound of the formula :



65

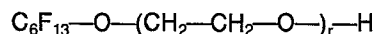
in which :

- the radical C_nF_{2n+1} , E and R_5 have the meanings given above in the formula (II) ;
- r is a number ranging from 2 to 30 ; and
- R_6 represents a hydrogen atom or an alkyl radical containing from 1 to 3 carbon atoms.

- 5 7. Concentrated aqueous compositions according to Claim 4, characterised in that the fluorocarbon surface-active agent (α) is either the cationic compound of the formula :



- 10 or the non-ionic compound of the formula :



in which r ranges from 10 to 20.

- 15 8. Concentrated aqueous compositions according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that the anionic non-fluorinated surface-active agent (β) is taken from the group comprising alkali metal sulphonates, alkali metal salts of dialkyl-sulphosuccinates, dialkyl-sulphates, alkanolamine alkyl-sulphates and alkali metal or ammonium alkyl-sulphates.

9. Concentrated aqueous compositions according to Claim 8, characterised in that the surface-active agent (β) is an alkali metal alkyl-sulphate containing at least 8 carbon atoms in the alkyl radical.

- 20 10. Concentrated aqueous compositions according to Claim 9, characterised in that the surface-active agent (β) is sodium lauryl-sulphate.

11. Concentrated aqueous compositions according to any one of Claims 1 to 10, characterised in that the film-forming polymer (b) is a heteropolysaccharide obtained by fermenting a carbohydrate under the action of bacteria of the XANTHOMONAS or ARTHROBACTER type or of fungi belonging to the
- 25 SCLEROTIUM type.

12. Concentrated aqueous compositions according to Claim 11, characterised in that the heteropolysaccharide is obtained by fermenting a carbohydrate under the action of bacteria of the species XANTHOMONAS CAMPESTRIS.

13. Concentrated aqueous compositions according to any one of Claims 1 to 12, characterised in that the foam stabiliser (c) is chosen from the group comprising aliphatic fatty alcohols containing from 8
- 30 to 25 carbon atoms.

14. Concentrated aqueous compositions according to any one of Claims 1 to 13, characterised in that the additive (d) is a glycol, a polyol, an alkanol ether of a glycol or polyol, or a mixture of these compounds.

15. Process for the preparation of foams from the compositions according to any one of Claims 1 to 14, characterised in that a solution obtained by adding, to the concentrated composition, 10 to 75 times its weight of water is mixed by means of a gas, using any suitable means.

16. Use of the foams according to Claim 15 for extinguishing fires caused by hydrophilic liquids and fires caused by hydrophobic liquids.

40

Ansprüche

1. Konzentrierte wässrige schaubildende Massen, enthaltend :

45 [A] Wasser und

[B] eine organische Mischung von :

- (a) einem schäumenden, grenzflächenaktiven Material,
- (b) einem in wässrigem Medium löslichen, filmbildenden Polymeren
- (c) einem Schaumstabilisator,

50 (d) einem die Gelbildung hemmenden und als Drittlösungsmittel wirkenden Zusatzstoff,

dadurch gekennzeichnet, daß das schäumende, grenzflächenaktive Material (a) aus einer Mischung einer Verbindung (α) und einer Verbindung (β) besteht, wobei (α) eine kationische oder nicht-ionische grenzflächenaktive aliphatische Fluorkohlenstoffverbindung und (β) ein klassisches anionisches nicht-

55 fluoriertes grenzflächenaktives Mittel bezeichnet.

2. Konzentrierte wässrige schaubildende Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten :

[A] 20 bis 80 Gew.-% Wasser

60 [B] 80 bis 20 Gew.-% einer organischen Mischung, die gewichtsmäßig wie folgt zusammengesetzt ist :

- (a) 10 bis 60 % grenzflächenaktives Material
- (b) 0,1 bis 10 % filmbildendes Polymer
- (c) 0,1 bis 10 % Stabilisator
- (d) 20 bis 80 % Zusatzstoff

65

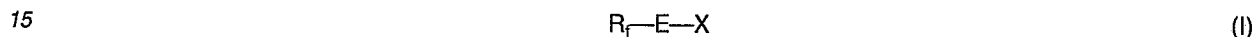
3. Konzentrierte wässrige Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile an fluorkohlenstoffhaltiger grenzflächenaktiver Substanz (α) und klassischem grenzflächenaktivem Mittel (β) im grenzflächenaktiven Material (a) derart gewählt sind, daß

— der Gewichtsprozentsatz jeder Verbindungen (α) und (β) in der Mischung (a) innerhalb folgender Grenzen variiert :

3 bis 60 % Verbindung (α)
97 bis 40 % Verbindung (β)

— und der Gewichtsprozentsatz der Verbindung (α), bezogen auf das Gesamtgewicht der konzentrierten Emulsion ($[A] + [B]$) zumindest 3 % ausmacht.

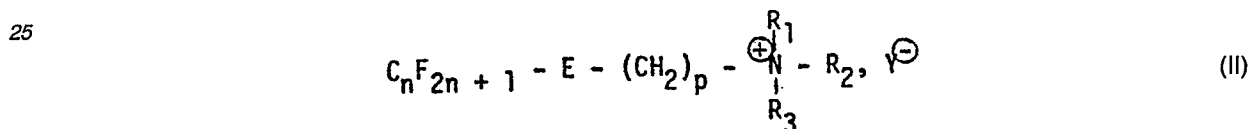
4. Konzentrierte wässrige Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorkohlenstoffhaltige grenzflächenaktive Mittel (α) eine Verbindung der allgemeinen Formel



ist, worin :

— R_f , der ein hydrophober Teil ist, einen einwertigen aliphatischen Fluorkohlenstoffrest darstellt,
— E eine einfache Valenzbindung oder einen zweiwertigen Rest bedeutet,
— X, der ein hydrophiler Teil ist, entweder eine kationische Gruppe oder eine nicht-ionische Gruppe darstellt.

5. Konzentrierte wässrige Massen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische fluorkohlenstoffhaltige grenzflächenaktiven Mittel (α) eine Verbindung der Formel :



ist, worin :

— $C_n F_{2n+1}$ einen geradkettigen oder verzweigten Rest mit $5 \leq n \leq 20$ darstellt ;
— E eine einfache Valenzbindung oder einen zweiwertigen Rest wie $-O-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-NR_4-$, $-CO-NR_4-$, $-SO_2-NR_4-$, $-COO-$, $-(CH_2)_q-O-$, $-(CH_2)_q-CO-$, $-(CH_2)_q-SO_2-$, $-(CH_2)_q-NR_4-$, $-(CH_2)_q-COO-$, $-(CH_2)_q-CO-NR_4-$ oder $-(CH_2)_q-SO_2-NR_4-$ bedeutet ;
— R_4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt und q eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist ;
— p eine Zahl von 0 bis 6 ist ;
— R_1 , R_2 und R_3 , die gleich oder voneinander verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel $-R_5-OH$ darstellen, worin R_5 einen Rest $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH_2})-CH_2-$ bedeutet ;

— Y^- irgendein Anion ist, z. B. ein von einem Halogenid, einem Sulfat einem Alkylsulfat, einem Phosphat, einem Sulfonat, einem Alkyl- oder Arylsulfonat oder einem Acetat abgeleitetes Anion.

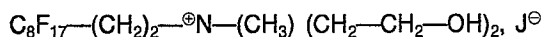
6. Konzentrierte wässrige Massen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-ionische fluorkohlenstoffhaltige grenzflächenaktive Mittel (α) eine Verbindung der Formel :



ist, in welcher :

— der Rest $C_n F_{2n+1}$, E und R_5 die zuvor in Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben ;
— r eine Zahl von 2 bis 30 ist ;
— R_6 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt.

7. Konzentrierte wässrige Massen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorkohlenstoffhaltige grenzflächenaktive Mittel (α) entweder die kationische Verbindung der Formel



oder die nicht-ionische Verbindung der Formel



worin $10 \leq r \leq 20$.

8. Konzentrierte wässrige Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-fluorierte anionische grenzflächenaktive Mittel (β) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend

aus den Alkalisulfonaten, den Alkalisalzen von Dialkylsulfosuccinaten, den Dialkylsulfaten, den gemischten Alkyl- und Alkanolaminsulfaten, den gemischten Alkyl- und Alkalimetall- oder Ammoniumsulfaten.

9. Konzentrierte wässrige Massen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das grenzflächenaktive Mittel (β) ein gemischtes Alkyl- und Alkalimetallsulfat mit zumindest 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ist.

10. Konzentrierte wässrige Massen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das grenzflächenaktive Mittel (β) das gemischte Lauryl- und Natriumsulfat ist.

11. Konzentrierte wässrige Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymer (b) ein Heteropolysaccharid ist, das durch Fermentation eines Kohlenhydrats unter Einwirkung von Bakterien des Stammes XANTHOMONAS oder ARTHROBACTER oder von Pilzen aus dem Stamm SCLETORIUM erhalten wurde.

12. Konzentrierte wässrige Massen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Heteropolysaccharid erhalten wurde durch Fermentation eines Kohlenhydrats unter Einwirkung von Bakterien der Gattung XANTHOMONAS CAMPESTRIS.

13. Konzentrierte wässrige Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaumstabilisator (c) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus den aliphatischen Fettalkoholen mit 8 bis 25 Kohlenstoffatomen.

14. Konzentrierte wässrige Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff (d) ein Glykol, ein Polyol, ein Äther von Glykol oder Polyol und einem Alkanol, oder eine Mischung dieser Verbindungen ist.

15. Verfahren zur Herstellung von Schäumen aus den konzentrierten Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung, erhalten durch Zugabe einer 10- bis 75-fachen Gewichtsmenge Wasser zur konzentrierten Masse, mit einem Gas durch jedes geeignete Mittel zum Schäumen bringt.

16. Verwendung der Schäume nach Anspruch 15 zum Löschen brennender hydrophiler Flüssigkeiten und brennender hydrophober Flüssigkeiten.

30

35

40

45

50

55

60

65