

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 742**

51 Int. Cl.:

A62D 1/00 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2007 E 07804011 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2162194**

54 Título: **Composiciones espumantes para lucha contra el fuego**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2015

73 Titular/es:

**KIDDE IP HOLDINGS LIMITED (100.0%)
MATHISEN WAY POYLE ROAD COLNBROOK
SLOUGH SL3 0HB, GB**

72 Inventor/es:

**MULLIGAN, DAVID JOHN y
JOSLIN, NIGEL FRANK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 529 742 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).

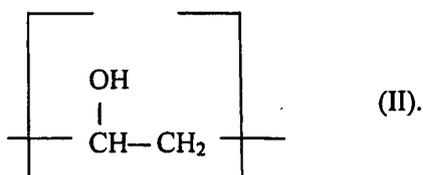
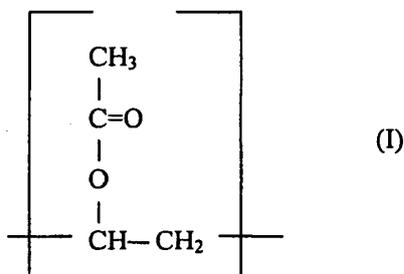
DESCRIPCIÓN

Composiciones espumantes para lucha contra el fuego

La invención se refiere a métodos para controlar o extinguir fuegos usando composiciones espumantes para lucha contra el fuego.

5 Las composiciones espumantes para lucha contra el fuego se usan comúnmente para controlar o extinguir líquidos inflamables que están ardiendo. La composición espumante normalmente se diluye con agua y luego se airea para formar una espuma. La espuma se distribuye sobre el líquido que está ardiendo para formar una barrera que extingue el fuego excluyendo el oxígeno. Hasta ahora, las composiciones espumantes más eficaces contienen un tensioactivo que contiene flúor, como se describe en el documento GB2311219. Sin embargo, los tensioactivos que
10 contienen flúor tienen una permanencia larga en el medioambiente y es deseable sustituir las composiciones que contienen flúor con composiciones espumantes que estén exentas de flúor o tengan solamente un bajo contenido en flúor.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método de extinguir o controlar un fuego que comprende: formar una espuma a partir de una composición espumante para lucha contra el fuego y aplicar la espuma al fuego, en el que la composición espumante para lucha contra el fuego no contiene ningún compuesto que contenga flúor y que comprende un poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado que comprende unidades de fórmula (I) y unidades de fórmula (II);
15

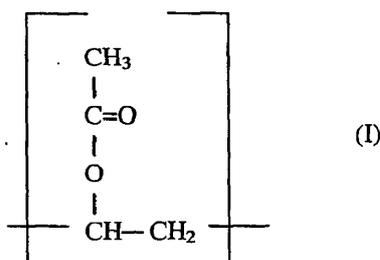


20

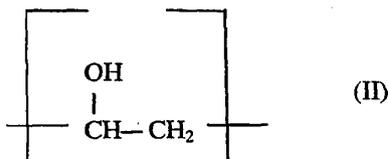
y aplicar la espuma al fuego.

25 Las composiciones espumantes para lucha contra el fuego de la invención actual normalmente comprenden un líquido, que puede ser, por ejemplo, agua o agua con un disolvente no acuoso miscible en agua, y uno o más componentes que puede estar cada uno de ellos en disolución o disperso en el líquido, de modo que la composición en su conjunto generalmente es de naturaleza fluida. En este caso, la expresión composición espumante para lucha contra el fuego según se usa en este documento cubre tanto los concentrados que son más eficaces cuando se diluyen antes de ser aireados para que formen una espuma, como también las composiciones que están a la concentración adecuada para ser aireadas para que formen una espuma sin dilución. Sin embargo, las
30 composiciones espumantes para lucha contra el fuego no necesitan estar en la forma generalmente fluida anteriormente descrita. Por ejemplo, las composiciones pueden estar en forma sólida, tal como polvo, que se puede disolver y/o dispersar en un líquido antes de formar una espuma.

Haciendo referencia a la invención, el poli(alcohol vinílico) se suele fabricar por hidrólisis del poli(acetato de vinilo). Durante la hidrólisis del poli(acetato de vinilo) las unidades de fórmula (I) acetiladas



del poli(acetato de vinilo) se convierten en unidades de fórmula (II) que contienen hidroxilo



5 Sin embargo, la hidrólisis no siempre se completa. Cuando la hidrólisis es incompleta el poli(alcohol vinílico) resultante está parcialmente acetilado. Es decir, el poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado contiene tanto unidades de fórmula (I) como (II).

Se ha descubierto ahora que los poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados que contienen tanto unidades de fórmula (I) como (II) son agentes espumantes útiles para las composiciones espumantes para lucha contra el fuego.

10 Para el presente objetivo, un poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado se puede preparar mediante cualquier método adecuado, pero es conveniente prepararlo mediante métodos conocidos de hidrólisis parcial de poli(acetato de vinilo).

15 La cantidad de unidades de fórmula (II), es decir de unidades que contienen hidroxilo, como porcentaje molar de la cantidad de unidades de fórmula (I) y (II) combinadas, puede variar ampliamente en los poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados que son adecuados para usar en las composiciones espumantes para lucha contra el fuego. En general, este porcentaje será superior a 5% e inferior a 95%. Preferiblemente, el porcentaje será de 71% a 89%. Aún más preferiblemente, el porcentaje será de 78,5% a 83,5%. Los porcentajes en estos intervalos preferidos equivalen a la máxima actividad superficial del poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado.

20 Poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados adecuados también pueden contener otros sustituyentes además de las unidades de fórmulas (I) y (II), siempre que los otros sustituyentes no disminuyan sustancialmente las propiedades espumantes. Por ejemplo, el grupo hidroxilo de la unidad de fórmula (II) se puede hacer reaccionar con acrilonitrilo para formar grupos cianoetil éter, o se puede hacer reaccionar con óxido de etileno para formar grupos hidroxietilo.

25 Los poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados usados en las composiciones espumantes para lucha contra el fuego pueden tener cualquier peso molecular adecuado. Sin embargo, se prefieren pesos moleculares de 30.000 a 185.000. Aún más preferidos son los pesos moleculares de 125.000 a 185.000.

Poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados adecuados están disponibles en el mercado con los nombres comerciales Celvol 523™ y Celvol 540™, fabricados por Celanese Chemicals; Gohsenol KP-08™ y Gohsenol KH-20™, fabricados por Nippon Goshei; y Mowiol 15-79™, fabricado por Kuraray Specialities Europe.

30 Se pueden formular composiciones espumantes para lucha contra el fuego eficaces empleando un poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado como único agente espumante. Sin embargo, si se añade a la composición un tensioactivo derivado de una proteína, se puede mejorar la eficacia de la composición. Tensioactivos derivados de una proteína adecuados incluyen los que se preparan por hidrólisis alcalina de una materia prima que contenga queratina, tal como harina de pezuñas y astas bovinas o plumas de pollo

35 El espumado de la composición espumante para lucha contra el fuego se puede incrementar por la adición de un disolvente no acuoso miscible con agua tal como un glicol o un glicoléter. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen hexilenglicol, butilcarbitol, butilcelosolve, polietilenglicol, metildiproxitol, propilenglicol n-propiléter y tripropilenglicol metiléter. De estos se prefiere el hexilenglicol.

40 En vista de que es deseable reducir el uso de compuestos que contengan flúor, la composición espumante para lucha contra el fuego preferiblemente no incluye ningún tensioactivo que contenga flúor y más preferiblemente no contiene ningún compuesto que contenga flúor. Sorprendentemente, incluso en ausencia de tensioactivos fluorados, las composiciones espumantes para lucha contra el fuego que incluyen al menos un poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado se pueden emplear para producir espumas que son eficaces contra la combustión de líquidos

inflamables no polares o contra la combustión de disolventes inflamables no acuosos miscibles con agua.

Los tensioactivos hidrocarbonados (es decir tensioactivos que tienen un grupo hidrófobo hidrocarbonado) son constituyentes comunes de las composiciones espumantes para lucha contra el fuego. Aunque se pueden incluir en las composiciones espumantes para lucha contra el fuego junto con un poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado, preferiblemente las composiciones no incluyen ningún tensioactivo hidrocarbonado. La inclusión de un tensioactivo hidrocarbonado puede reducir indeseablemente la actividad espumante de las composiciones espumantes que contienen un poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado. Se cree que se debe a que preferentemente son los tensioactivos hidrocarbonados los que se adsorben en la interfase líquido/aire por su mayor actividad superficial comparada con la menor movilidad de las moléculas de poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado.

Las composiciones espumantes para lucha contra el fuego que contienen poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado preferiblemente se tamponan por debajo de un pH 7.0 a un pH ligeramente ácido. El intervalo de pH preferido es de 5,8 a 6,2. Mantener las composiciones espumantes para lucha contra el fuego a valores de pH ligeramente ácidos ayuda a reducir o evitar hidrólisis adicional (es decir la conversión de unidades de fórmula (I) en unidades de fórmula (II)) del poli(alcohol vinílico) durante el almacenamiento. Dicha hidrólisis adicional puede hacer que el poli(alcohol vinílico) sea menos adecuado por provocar una reducción en la actividad superficial y una reducción en la eficacia de la composición para lucha contra el fuego. El tampón preferido para mantener un pH ligeramente ácido es un tampón basado en el par regulador ácido acético / sal de acetato, tal como ácido acético / acetato de sodio.

Los siguientes ejemplos ilustran las composiciones espumantes para lucha contra el fuego que contienen poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado según la invención. Estos ejemplos no son limitantes.

Ejemplo 1

Una primera y una segunda composiciones espumantes para lucha contra el fuego se prepararon a partir de una disolución al 10% p/p de poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado en agua y el disolvente miscible en agua butil carbitol como se muestra en la Tabla 1. El poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado usado en este Ejemplo fue Gohsenol KH-20™ que está hidrolizado en un 78,5% - 81,5% (es decir, la cantidad de unidades de fórmula (II) como porcentaje molar de la cantidad combinada de unidades de fórmula (I) y (II) es 78,5% - 81,5%). El peso molecular es aproximadamente 150000. Como se muestra en la Tabla 1, la Composición 2 también contenía el tensioactivo hidrocarbonado decil sulfato de sodio.

Tabla 1

	Composición 1	Composición 2
Disolución acuosa de Gohsenol KH-20™ al 10% p/p	90 partes	89 partes
Butil Carbitol	10 partes	10 partes
Decil sulfato de sodio (30% activos)	-	1 parte

Las composiciones 1 y 2 se diluyeron cada una como disoluciones al 6% v/v en agua, y las disoluciones diluidas se emplearon para formar las respectivas muestras de espuma aireadas empleando una derivación según el procedimiento UK Defence Standard 42-40.

Cada muestra de espuma aireada se recogió en una bandeja de drenaje de 1400 ml según NFPA 11. Se midió la razón de expansión a la cuarta parte del tiempo de drenaje (QDT, por sus iniciales en inglés "quarter drainage time"). La razón de expansión es la razón entre el volumen de la bandeja de drenaje y el volumen de la disolución diluida al 6% v/v de la composición espumante que se requiere para generar la muestra de espuma expandida necesaria para llenar la bandeja de drenaje. La cuarta parte del tiempo de drenaje es el tiempo necesario para que un 25% del volumen de la disolución espumada drene de la muestra de espuma expandida. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Composición 1	Composición 2
Razón de expansión	6,2	4,5
QDT (minutos)	1,9	1,25

Los resultados mostrados en la Tabla 2 ilustran una reducción indeseable tanto en la razón de expansión como en el QDT cuando el tensioactivo hidrocarbonado decil sulfato de sodio se añade a la composición.

Ejemplo 2

En este ejemplo, la capacidad de una composición para lucha contra el fuego (Composición 3), que contiene poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado, para controlar y extinguir heptano ardiendo (un disolvente no polar), se comparó con la de varias composiciones espumantes para lucha contra el fuego disponibles en el mercado. Las composiciones se airearon y se aplicaron como espumas en condiciones estrictamente controladas.

La Composición 3 contenía poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado en forma de Gohsenol KH-20™ y un tensioactivo derivado de proteína en la forma comercial Polyhydrotorque™ (disponible en Kidde). La Composición 3 comprendía 6% v/v de disolución de Polyhydrotorque™ según la suministra el fabricante y 6% v/v de una disolución acuosa al 5% p/p de Gohsenol KH-20™. El resto de la Composición 3 era agua dulce. La composición se usó sin dilución adicional.

Las composiciones espumantes disponibles en el mercado comparativas, consistían en una composición espumante que contenía una fluoroproteína que se vende con el nombre FP70™ en Kidde y dos composiciones espumantes exentas de flúor que se venden como Syndura™ (fabricadas por Kidde) y RF6™ (fabricada por 3M Australia). Syndura™ y RF6™ se usaron como disoluciones en agua al 6% mientras que FP70™ se usó como una disolución al 3% en agua.

Cada composición espumante se sometió a ensayo según el protocolo informativo descrito en EN1568 Parte 3 a una velocidad de aplicación de 3 litros/minuto/m² en una bandeja circular que contenía heptano ardiendo. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Control del 90%	Extinción	Reaparición del fuego
Composición 3	31 s	53 s	9,1 min
FP70™	34 s	56 s	13,1 min
Syndura™	29 s	No se consigue	9,7 min
RF6™	46 s	157 s	11,0 min

La Tabla 3 demuestra que la Composición 3 que contenía poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado extinguió el heptano ardiendo más rápido que las composiciones exentas de flúor Syndura™ y RF6™, y tuvo una capacidad para extinguir similar a la de la composición que contenía fluoroproteína FP70™. La Composición 3 demostró una capacidad de control del fuego similar a la de FP70™ y Syndura™ y una mejor capacidad de control comparada con RF6™. El tiempo en el que el fuego reaparece en general fue comparable con el de las composiciones disponibles en el Mercado.

Ejemplo 3

Se preparó una composición espumante para lucha contra el fuego (Composición 4) que contenía un poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado, un tensioactivo derivado de proteína, un disolvente miscible con agua y un tampón, mezclando los materiales que se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Composición 4	Partes
Disolución acuosa al 10% p/p of poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado (Gohsenol KH-20™)	60
Disolución de proteína con índice de refracción 1,400 en la que se disuelven 23 g de acetato de sodio por litro	40
Hexilenglicol	10

El acetato de sodio forma un tampón que mantiene la composición a un pH ligeramente ácido. En vista de lo cual, la Composición 4 se puede almacenar durante un tiempo considerable antes de diluirla para usarla. La relación de dilución preferida es 6 partes a 94 partes de agua, y la Composición 4 se empleó con esta dilución en los ensayos descritos más adelante, empleando agua dulce como diluyente.

La Composición 4 se sometió a ensayo según el protocolo descrito en UK Defence Standard 42-40 a una velocidad de aplicación de 3 litros/minuto/m² tanto en fuegos de gasolina para aviación (Avgas 100LL) como en fuegos de

queroseno para aviación (Avtur). Se emplearon FP70™, Syndura™ y RF6™ como composiciones comparativas y se diluyeron como se llevó a cabo en el Ejemplo 2 anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6 más adelante.

Tabla 5 - Resultados del ensayo con Avtur

	Control del 90%	Extinción	Reaparición del fuego
Composición 4	33 s	46 s	11,3 min
FP70	31 s	63 s	22,3 min
Syndura	26 s	81 s	14 min
RF6	40 s	143 s	12,7 min

5

Como se muestra en la Tabla 5, comparada con las composiciones disponibles en el mercado, con la Composición 4 se consiguió un control del fuego similar y una extinción del fuego más rápida. La reaparición del fuego con la Composición 4 fue comparable con la de Syndura™ y RF6™ pero antes que con la composición de fluoroproteína FP70™.

10

Tabla 6 - Resultados del ensayo con Avgas

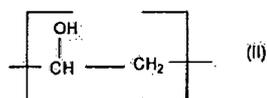
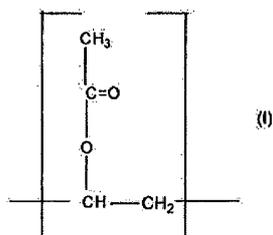
	Control del 90%	Extinción	Reaparición del fuego
Composición 4	46 s	58 s	10,5 min
FP70	41 s	48 s	13,2 min
Syndura	29 s	205 s	13 min
RF6	80 s	225 s	15,6 min

Como se muestra en la Tabla 6, comparada con las composiciones exentas de flúor disponibles en el mercado Syndura™ y RF6™, con la Composición 4 se consiguió un menor tiempo de extinción y comparada con FP70™ un tiempo de extinción similar. La reaparición del fuego con la Composición 4 fue comparable con la de las composiciones disponibles en el mercado.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para extinguir o controlar un fuego que comprende formar una espuma a partir de una composición espumante para lucha contra el fuego y aplicar la espuma al fuego, en el que la composición espumante para lucha contra el fuego no contiene ningún compuesto que contenga flúor y que comprende un poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado que comprende unidades de fórmula (I) y unidades de fórmula (II):



- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el que en el poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado, las unidades de fórmula (II) constituyen del 71 al 89% en moles de la cantidad combinada de unidades de fórmulas (I) y (II), y preferiblemente de 78,5 a 83,5% en moles de las cantidades combinadas de fórmulas (I) y (II).
- 15 3. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado tiene una masa molecular de 30.000 a 185.000, y preferiblemente de 125.000 a 185.000.
4. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la composición también contiene un tensioactivo derivado de proteína.
5. Método según la reivindicación 4, en el que el tensioactivo derivado de proteína se produce por hidrólisis alcalina de una materia prima que contiene queratina.
- 20 6. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la composición no contiene ningún tensioactivo hidrocarbonado.
7. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la composición incluye un líquido que comprende al menos agua y el poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado se disuelve y/o dispersa en el líquido.
- 25 8. Método según la reivindicación 7, en el que la composición se tampona y el pH de la composición está por debajo de 7,0, preferiblemente de 5,8 a 6,2.
9. Método según la reivindicación 8, en el que la composición comprende ácido acético y una sal de acetato que actúan tamponando la composición a dicho pH.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el líquido también contiene un disolvente no acuoso miscible con agua.
- 30 11. Método según la reivindicación 10, en el que el disolvente no acuoso miscible con agua se selecciona del grupo que consiste en glicoles y glicoléteres y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en: hexilenglicol; butilcarbitol; butilcelosolve; polietilenglicol; metildiproxitol; propilenglicol n-propiléter, y tripropilenglicol metiléter.
12. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el fuego comprende un líquido ardiendo.
13. Método según la reivindicación 12, en el que el líquido ardiendo es un disolvente miscible con agua.
- 35 14. Método según la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en el que dicha aplicación de la espuma al fuego comprende distribuir la espuma sobre el líquido ardiendo para formar una capa de espuma.