

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 060 532
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **82102013.8**(51) Int. Cl.³: **A 62 D 1/00**(22) Anmeldetag: **12.03.82**(30) Priorität: **12.03.81 HU 62381**(71) Anmelder: **FINOMKERAMIAIPARI MŰVEK, Tárna u. 4, Budapest X (HU)**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **22.09.82**
Patentblatt 82/38(72) Erfinder: **Kerekes, András, Elek u. 11, H-1113 Budapest XI (HU)**
Erfinder: **Teke, geb. Dargay, Ilona, Dr., Ujvilág u. 42-44, H-1145 Budapest XIV (HU)**
Erfinder: **Szejtli, József, Dr., Endrödi Sándor u. 38-40, H-1026 Budapest II (HU)**
Erfinder: **Budai, Zsuzsanna, Dr., Pasaréti ut 15, H-1026 Budapest II (HU)**(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**(74) Vertreter: **Beszédes, Stephan G. Dr., Münchener Strasse 80a Postfach 1168, D-8060 Dachau (DE)**(54) **Antikatalytische Zusätze für Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver und diese enthaltende Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.**

(57) Die Anmeldung betrifft antikatalytische Zusätze, gegebenenfalls mit einem Gehalt an 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien), zur Erhöhung der Wirksamkeit von Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern auf der Basis von 1 oder mehr Salz(en), in erster Linie sauren Salz(en), vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle und/oder entsprechenden Ammoniumsalz(en), und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff, welche

- a) 1 oder mehr Einschlusskomplex(e) von 1 oder mehr Mineralsäure(n) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
- b) 1 oder mehr Einschlusskomplex(e) von 1 oder mehr organischen Halogenid(en) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
- c) 1 oder mehr organische[n] Säurekomplex(e) von 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
- d) 1 oder mehr innere[s] Salz(e) von 1 oder mehr Aminosäure(n) mit 1 oder mehr Mineralsäure(n) und/oder
- e) 1 oder mehr feste[s] Alkylhalogenid(e) und/oder
- f) 1 oder mehr Chemisorptionskomplex(e) von 1 oder mehr Säure(n)

mit einer durchschnittlichen Teilchengröße unter 10 µm enthalten.

Ferner betrifft die Anmeldung diese antikatalytischen Zusätze enthaltende Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver sowie Verfahren zur Herstellung der letzteren und der antikatalytischen Zusätze.

Durch die antikatalytischen Zusätze wird die Löschwirksamkeit der Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver stark erhöht, in manchen Fällen um mehr als auf das Doppelte.

COMPLETE DOCUMENT**EP 0 060 532 A1**

Die Erfindung betrifft antikatalytische Zusätze für Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver und diese enthaltende hochwirksame Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver auf der Basis von 1 oder mehr Salz(en), in erster Linie sauren Salz(en), vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle und/oder entsprechenden Ammoniumsalz(en), und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Aus dem Schrifttum und auch aus der Praxis sind bereits Stoffe und Stoffgemische, welche das Ausbrechen von Feuern verzögern beziehungsweise Feuer löschen, bekannt. Dabei handelt es sich in erster Linie um anorganische saure Salze und deren mit organischen Stoffen gebildete Mischkristalle.

Am meisten verbreitet werden saure Salze von Alkalimetallen, saure Ammoniumsalze und Mischkristalle dieser Verbindungen mit Harnstoff verwendet. Außer diesen Substanzen (Wirkstoffen) enthalten die Feuerlöschpulver noch sonstige Zusätze, die in erster Linie die Lagerfähigkeit verbessern. Die brandhemmende Wirkung beziehungsweise Löschwirkung der Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver hängt im wesentlichen von 3 Faktoren ab:

- a) Durch die Einwirkung von Wärme setzt eine chemische Reaktion ein, die einerseits zu Reaktionsprodukten mit Löschwirkung führt und andererseits infolge ihres endothermen Charakters dem Brandraum Wärme entzieht.
- b) Der Brandvorgang als solcher besteht aus einer Kette von Vorgängen und durch Einfangen der initiierten Radikale wird die Kette unterbrochen.

- c) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der spezifischen Oberfläche des im Feuerlöschpulver enthaltenen Wirkstoffes.

Unter diesen 3 Aspekten sind die Bicarbonate besonders geeignet. Am meisten verbreitet werden Kaliumbicarbonat, Natriumbicarbonat und Ammoniumbicarbonat, aber auch Dinatriumhydrogenphosphat und Diammoniumhydrogenphosphat verwendet.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die Löschwirkung der Feuerlöschpulver von der Art ihrer Herstellung abhängt, zum Beispiel davon, aus welchen Rohstoffen und mit welcher Verfahrenstechnik beziehungsweise Technologie das Salz hergestellt wurde. Dies wirkt sich besonders auf die Kristallgröße und die Teilchengrößenverteilung aus. Durch Verringerung der Teilchengröße wird die spezifische Oberfläche vergrößert und damit die Löschwirkung verstärkt. Das ist jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze möglich, da sich unterhalb einer bestimmten Teilchengröße die ballistischen Eigenschaften des Pulvers derart verschlechtern, daß es nur zusammen mit Trägerstoffen torkretiert beziehungsweise gespritzt werden kann.

Im Streben nach Verbesserung der Wirksamkeit der auf sauren Salzen und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff beruhenden Feuerlöschpulver war zunächst die Wirkungsweise der Feuerlöschpulver näher ins Auge zu fassen. Die mit Flammen brennenden Feuer sind im wesentlichen als Gasbrände aufzufassen. Die sauren Salze gelangen in die Flamme, werden durch die Hitze zersetzt und die freigesetzten Säureradikale wirken als "Radikalfänger" für die initiiierenden Radikale und unterbrechen dadurch die Kette. Bekanntlich werden die schwächeren Säuren von den stärkeren Säuren aus ihren Salzen verdrängt. Die Zersetzung der

sauren Salze und damit die Schnelligkeit ihrer Wirkung ließe sich demnach dadurch erhöhen, daß in der Flamme eine starke Säure auf sie einwirken gelassen wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, unter Behebung der Nachteile des Standes der Technik Zusätze zur Erhöhung der Wirksamkeit von Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern auf der Basis von 1 oder mehr Salz(en), in erster Linie sauren Salz(en), vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle und/oder entsprechenden Ammoniumsalz(en), und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff, welche Zusätze pulverförmig sind, sich mit den Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern gut vermischen lassen, mit ihnen nicht in Reaktion treten, in Berührung mit Metallen, zum Beispiel während der Lagerung, keine Korrosion hervorrufen und sich bei Temperaturerhöhung plötzlich wie eine starke Säure verhalten, und diese enthaltende überlegene Brandverzögerungs- und Feuerlöschmittel auf der Basis von 1 oder mehr Salz(en), in erster Linie sauren Salz(en), vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle und/oder entsprechenden Ammoniumsalz(en) und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff sowie Verfahren zur Herstellung der ersteren und letzteren zu schaffen.

Das Obige wurde überraschenderweise durch die Erfindung erreicht.

Es wurde nämlich nun überraschenderweise festgestellt, daß die im folgenden festgelegten Materialien diesen Anforderungen gerecht werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher hochwirksame antikatalytische Zusätze, gegebenenfalls mit einem Gehalt an 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen

inerten Material(ien), zur Erhöhung der Wirksamkeit von Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern auf der Basis von 1 oder mehr Salz(en), in erster Linie sauren Salz(en), vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle und/oder entsprechenden Ammoniumsalz(en), und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie

- a) 1 oder mehr Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr Mineralsäure(n) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
- b) 1 oder mehr Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr organischen Halogenid(en) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
- c) 1 oder mehr organische[n] Säurekomplex(e) von 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
- d) 1 oder mehr innere[s] Salz(e) von 1 oder mehr Aminosäure(n) mit 1 oder mehr Mineralsäure(n) und/oder
- e) 1 oder mehr feste[s] Alkylhalogenid(e) und/oder
- f) 1 oder mehr Chemisorptionskomplex(e) von 1 oder mehr Säure(n)

mit einer durchschnittlichen Teilchengröße unter 10 μm enthalten. Im Falle des Vorliegens von 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien) in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beträgt beziehungsweise betragen dessen beziehungsweise deren Menge(n) vorzugsweise 75 bis 25 Gew.-%, insbesondere

35 bis 25 Gew.-%, und die von a) und/oder b) und/oder c) und/oder d) und/oder e) und/oder f) vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, insbesondere 65 bis 75 Gew.-%.

Diese antikatalytischen Zusätze erhöhen die Löschwirkung der Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver stark, in manchen Fällen um mehr als auf das Doppelte.

Gegenstand der Erfindung sind auch Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver auf der Basis von 1 oder mehr Salz(en), in erster Linie sauren Salz(en), vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle und/oder entsprechenden Ammoniumsalm(en), und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff, gegebenenfalls mit einem Gehalt an 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien), welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie erfindungsgemäße antikatalytische Zusätze in solchen Mengen enthalten, daß in ihnen a) und/oder b) und/oder c) in Mengen von 2 bis 20 Gew.-% und/oder d) und/oder e) und/oder f) in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-% vorliegt beziehungsweise vorliegen.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätze, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß a) und/oder b) und/oder c) und/oder d) und/oder e) und/oder f) auf eine durchschnittliche Teilchengröße unter 10 μ m eingestellt und, gegebenenfalls zusammen mit 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien), vermischt wird beziehungsweise werden. Im Falle der Verwendung von 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien) wird beziehungsweise werden diese[s] vorzugsweise in [einer] Menge(n) von 75 bis 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 25 Gew.-%, und a) und/oder b) und/oder c) und/oder d) und/oder e) und/oder f) vor-

zugsweise in [einer] Menge(n) von 25 bis 75 Gew.-%, insbesondere 65 bis 75 Gew.-% eingesetzt.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das beziehungsweise die Salz(e) und/oder dessen beziehungsweise deren Mischkristalle mit Harnstoff, gegebenenfalls zusammen mit 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien), mit den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen in 2 bis 20 Gew.-% a) und/oder b) und/oder c) und/oder 0,5 bis 25 Gew.-% d) und/oder e) und/oder f) entsprechenden Mengen vermischt wird beziehungsweise werden. Im Falle daß mit dem beziehungsweise den Salz(en) und/oder dessen beziehungsweise deren Mischkristallen zusammen 1 oder mehr Adsorptionsmittel und/oder sonstige[s] inerte[s] Material(ien) verwendet wird beziehungsweise werden, wird beziehungsweise werden diese[s] meistens in [einem] geringen Mengenanteil(en), nämlich von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10,0 Gew.-%, ganz besonders 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Grundbrandverzögerungs- beziehungsweise Grundfeuerlöschpulvers {Menge(n) des beziehungsweise der Salze[s] und/oder dessen beziehungsweise deren Mischkristalle mit Harnstoff + gegebenenfalls vorliegende Menge(n) des beziehungsweise der Adsorptionsmittel und/oder sonstigen Materialen beziehungsweise Materialien}, eingesetzt.

Die Cyclodextrine, mit welchen gebildete Einschlußkomplexe von Mineralsäuren und/oder organischen Halogeniden und/oder deren organische Säurekomplexe {a) und/oder b) und/oder c)} in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern vorliegen können, sind cyclische Oligosaccharide. Die 6, 7 oder 8 Glucopyranoseeinheiten umfassenden Ring-

systeme werden als α -, β - beziehungsweise γ -Cyclodextrine bezeichnet. Der Durchmesser des vom Ring gebildeten Hohlraumes beträgt etwa 6, 8 beziehungsweise 10 Å. Mit Molekülen geeigneter Größe und Polarität bilden die Cyclodextrine kristalline Einschlußkomplexe.

Beispielsweise sind die Einschlußkomplexe einiger Mineralsäuren (J. Szejtli und Zs. Budai: Acta Chim. Hung. 94 (4) [1977], 383 bis 390) bekannt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätze beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver als Einschlußkomplex(e) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder organische[n] Säurekomplex(e) von Cyclodextrinen {a) und/oder b) und/oder c)} [einen] solche[n] mit α - und/oder β -Cyclodextrin. Es ist auch bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätze beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver als Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr Mineralsäure(n) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) {a)} [einen] solche[n] von Phosphorsäure und/oder [einer] Halogenwasserstoffsäure(n) enthalten.

Besonders geeignet ist beziehungsweise sind also in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern der beziehungsweise die Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr Mineralsäure(n) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en), insbesondere β -Cyclodextrin und/oder α -Cyclodextrin, [ein] solche[r] von Phosphorsäure und/oder 1 oder mehr Halogenwasserstoffsäure(n), vor allem Salzsäure und/oder Bromwasserstoffsäure, als Mineralsäure(n).

Die Feuerlöschwirkung der Einschlußkomplexe von Mineralsäuren mit Cyclodextrinen nimmt in der Reihenfolge von denen mit α -Cyclodextrin über die mit β -Cyclodextrin

zu denen mit γ -Cyclodextrin als Cyclodextrin ab. Was die Mineralsäuren betrifft, nimmt die Feuerlöschwirkung von deren Einschlußkomplexen mit Cyclodextrinen in der Reihenfolge Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure ab. Am meisten bevorzugt sind generell die Einschlußkomplexe von β -Cyclodextrin wegen ihrer besten Zugänglichkeit.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätze beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver als Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr organischen Halogenid(en) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) {b} [einen] solche[n] von [einem] aliphatischen Halogenkohlenwasserstoff(en), vor allem Chlorkohlenwasserstoff(en), insbesondere Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und/oder Trichloräthylen, und/oder Bromkohlenwasserstoff(en), insbesondere Methylbromid.

Von den sonstigen Stoffen, welche in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern vorliegen können, sind besonders die inneren Salze von Aminosäuren mit starken Mineralsäuren {d} zu erwähnen. In den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern ist beziehungsweise sind als innere[s] Salz(e) von 1 oder mehr Aminosäure(n) mit 1 oder mehr Mineralsäure(n) {d} die mit [einer] Halogenwasserstoffsäure(n), insbesondere Salzsäure, und/oder Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure als Mineralsäure(n) bevorzugt. Auch ist beziehungsweise sind [ein] solche[s] von Betain als Aminosäure bevorzugt. Es ist allgemein bekannt, daß die Aminosäuren mit stärkeren Mineralsäuren innere Salze bilden, aus denen die Mineralsäure(n) erst weit oberhalb 100°C freige-

setzt wird beziehungsweise werden. Aus Betacid (dem Hydrochlorid des Betaines), welches in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern als inneres Salz einer Aminosäure besonders bevorzugt ist, wird der Chlorwasserstoff erst oberhalb 140°C freigesetzt. Ähnliches gilt auch für die in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern als feste Alkylhalogenide {e} bevorzugten Halogenparaffine, vor allem Chlorparaffine, deren die Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver verbessernde Wirkung der der Einschlußkomplexe mit Cyclodextrinen in nichts nachsteht. Es ist besonders bevorzugt, daß das beziehungsweise die in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern als feste[s] Alkylhalogenid(e) {e} bevorzugt enthaltene(n) Halogenparaffin(e), vor allem Chlorparaffin(e), [ein] solche[s] mit 20 bis 32 Kohlenstoffatomen ist beziehungsweise sind. Dabei sind ganz besonders Gemische von solchen bevorzugt. Ein Beispiel für so ein Gemisch ist ein aus 25 Gew.-% Chlorparaffinen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen, 50 Gew.-% Chlorparaffinen mit 25 bis 28 Kohlenstoffatomen und 25 Gew.-% Chlorparaffinen mit 29 bis 32 Kohlenstoffatomen bestehendes Gemisch.

Als organische[s] Säurekomplex(e) von 1 oder mehr Cyclodextrin(en) {c} ist beziehungsweise sind in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern vorzugsweise [ein] solche[s] mit [einer], gegebenenfalls halogensubstituierten, aliphatischen Carbonsäure(n) mit 1 bis 6, vor allem 1 bis 3, Kohlenstoffatom(en), als Säure(n), insbesondere Trichloroessigsäure, Ameisensäure und/oder Propionsäure, enthalten.

In den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern kann beziehungsweise können als Chemisorptionskomplex(e) von 1 oder mehr Säure(n) {f} [ein] solche[r] von anorganischen und/oder organischen Säuren, vorzugsweise Phosphorsäure, Schwefelsäure und/oder [einer], gegebenenfalls halogensubstituierten, vor allem chloresubstituierten, aliphatischen Carbonsäure(n) mit 1 bis 6, vor allem 1 bis 3, Kohlenstoffatom(en), insbesondere Trichloressigsäure, auf 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) enthalten sein. Auch ist es bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätze beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver als Chemisorptionskomplex(e) von 1 oder mehr Säure(n) {f} [einen] solche[n] auf [einem] aktivierten Oxyd(en), insbesondere Aluminiumoxyd, ganz besonders γ -Aluminiumoxyd, und/oder [einem] Zeolith(en), insbesondere [einem] Natrium/Aluminium-Zeolith(en), vom Typ 4-a, beispielsweise mit Porendurchmessern

von etwa 10^6 Å und einem Quotienten $\frac{\text{Silicium-Atom-\%}}{\text{Aluminium-Atom-\%}}$ von etwa 1, als Adsorptionsmittel enthalten.

Vorzugsweise liegt beziehungsweise liegen in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern als Salz(e) und/oder deren Mischkristalle mit Harnstoff 1 oder mehr Carbonat(e), Bicarbonat(e), Phosphat(e) und/oder Hydrogenphosphat(e) von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder das beziehungsweise die entsprechende(n) Ammoniumsalz(e) und/oder deren Mischkristalle mit Harnstoff vor.

Als in den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern gegebenenfalls vorliegende[s] Adsorptionsmittel ist beziehungsweise sind [ein] aktivierte[s] Oxyd(e), insbeson-

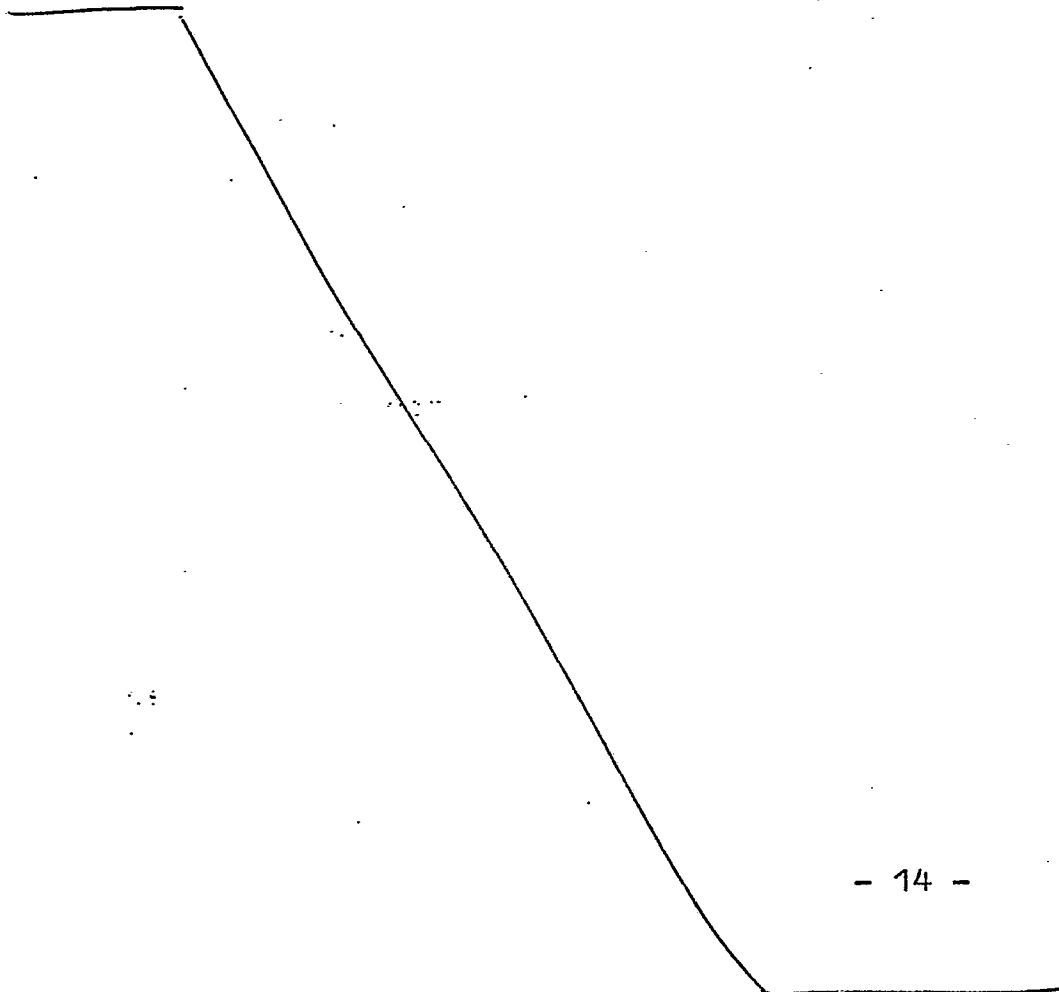
dere Aluminiumoxyd, ganz besonders γ -Aluminiumoxyd, und/oder Zeolith(e), insbesondere [ein] Natrium/Aluminium-Zeolith(e) vom Typ 4-a, beispielsweise mit Porendurchmessern

von etwa $10 \text{ \AA}$ und einem Quotienten $\frac{\text{Silicium-Atom-\%}}{\text{Aluminium-Atom-\%}}$ von etwa 1,

bevorzugt. In den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen beziehungsweise Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern müssen nur im Falle des Vorliegens von Chemisorptionskomplexen von Säuren zwingend Adsorptionsmittel, und zwar in den Chemisorptionskomplexen selbst, enthalten sein. Sonst sind sie, soweit sie überhaupt in den erfindungsgemäßen Brandverzögerungs- beziehungsweise Feuerlöschpulvern vorliegen, wobei sie bevorzugt mit dem beziehungsweise den Salz(en) und/oder dessen beziehungsweise deren Mischkristallen mit Harnstoff und dem beziehungsweise den gegebenenfalls vorliegenden von den Adsorptionsmitteln verschiedenen inerten Material(ien) vermischt in die erfindungsgemäßen Brandverzögerungs- beziehungsweise Feuerlöschpulver eingearbeitet werden, meistens nur in geringen Mengenanteilen, und zwar von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10,0 Gew.-%, ganz besonders 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Grundbrandverzögerungsmittel beziehungsweise Grundfeuerlöschpulver, enthalten, wobei aber ihr Mengenanteil auch wesentlich größer sein kann, beispielsweise bei einem aus 42,5 Gew.-% Natriumbicarbonat, 54,5 Gew.-% Böhmit $[\text{AlO}(\text{OH})]$ und 3 Gew.-% Calciumstearat bestehenden Grundfeuerlöschpulver ["Antispiro 100"] {ungarische Patentschrift 171 098}, welches in den erfindungsgemäßen Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern ebenfalls mit Vorteil vorliegen kann. Sofern das Einarbeiten des beziehungsweise der Adsorptionsmittel zusammen mit den erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen erfolgt, wird beziehungsweise werden die Menge(n) des beziehungsweise der ersteren in den letzteren so gewählt, daß in den erfindungsgemäßen Brandverzögerungs- beziehungsweise Feuerlöschpulvern der beziehungsweise die gewünschte(n) Mengenanteil(e) des beziehungsweise der ersteren erhalten wird beziehungsweise werden.

Die erfindungsgemäßen Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver verursachen, obwohl sie verhältnismäßig starke Säuren enthalten, keinerlei Korrosion. Ihre Wirkung ist doppelt so groß wie die der keinen antikatalytischen Zusatz enthaltenden Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver. Sie sind nicht auf einzelne Klassen brennbarer Stoffe beschränkt, sondern können zum Löschen der Brände sämtlicher Klassen (A, B, C, D und E) brennbarer Stoffe eingesetzt werden. Diese Pulver sind unterhalb 100°C sicher lagerfähig.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.



Beispiele 1 bis 16

Es wurden in einer Fabrik zur Herstellung von Feuerlöschpulvern bei der Qualitätsprüfung die Parameter fixiert. Das untersuchte Grundfeuerlöschpulver gehörte in die Klasse BCE und bestand aus

42,5 Gew.-% NaHCO_3 (Teilchengröße unter 20μ),

54,5 Gew.-% Böhmit $[\text{AlO}(\text{OH})]$ (Teilchengröße von 30 bis 60μ) und

3 Gew.-% Calciumstearat

[Feuerlöschpulver "Antipiro-100"] {ungarische Patentschrift 171 098}.

Diesem wurden Proben entnommen und diese wurden mit erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen versehen. Es wurde mit dafür üblichen Maschinen (wie Kugelmøhlen oder Schnecken) homogenisiert.

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Feuerlöschpulver wurden der gleichen Qualitätsprüfung unterzogen wie die fabrikmäßig hergestellten. Die in $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ gemessene Löschwirksamkeit wurde in Prozente umgerechnet und die betreffenden Werte sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die Löschwirkung des keinen Zusatz enthaltenden Grundlöschpulvers wurde als 100% zugrundegelegt.

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Menge des Grund- feuerlöschpulvers in Gew.-%	Antikatalytischer Zusatz Art	Menge in Gew.-%	Erhöhung der Löschwirksamkeit in %
1	90	β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	10	100 bis 150
2	95	β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	5	50 bis 70
3	85	β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	15	150 bis 200
4	80	β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	20	180 bis 200
5	95	β -Cyclodextrin-HBr-Komplex	5	100 bis 150
6	90	β -Cyclodextrin-HBr-Komplex	10	180 bis 200
7	85	β -Cyclodextrin-HBr-Komplex	15	200 bis 230

Fortsetzung der Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Menge des Grund- feuerlöschpulvers in Gew.-%	Antikatalytischer Zusatz Art	Menge in Gew.-%	Erhöhung der Löschwirksamkeit in %
8	95	β-Cyclodextrin-HCl-Komplex	5	70 bis 100
9	90	β-Cyclodextrin-HCl-Komplex	10	100 bis 150
10	85	β-Cyclodextrin-HCl-Komplex	15	150 bis 180
11	80	β-Cyclodextrin-HCl-Komplex	20	180 bis 200
12	95	Betacid [Betainhydrochlorid]	5	60 bis 80
13	90	Betacid [Betainhydrochlorid]	10	100 bis 150
14	85	Betacid [Betainhydrochlorid]	15	200 bis 250
15	90	Chlorparaffingemisch ^{o)}	10	200 bis 250
16	80	Chlorparaffingemisch ^{o)}	20	250 bis 300

^{o)} Gemisch aus 25 Gew.-% Chlorparaffinen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen, 50 Gew.-% Chlorparaffinen mit 25 bis 28 Kohlenstoffatomen und 25 Gew.-% Chlorparaffinen mit 29 bis 32 Kohlenstoffatomen

0060532

Beispiele 17 bis 21

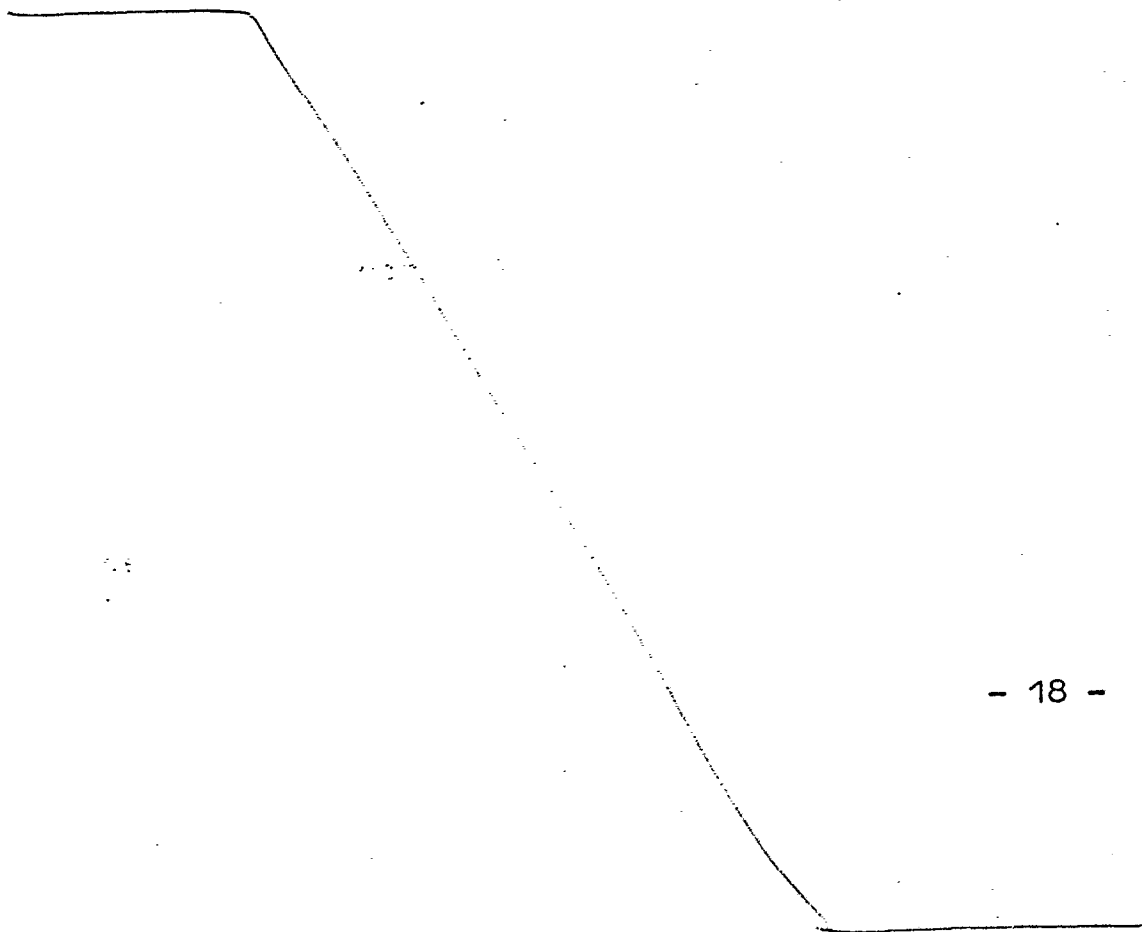
Es wurde ein aus

90 Gew.-% NaHCO_3 (durchschnittliche Teilchen-
größe 45 μ),

7,5 Gew.-% aktivem γ -Aluminiumoxydpulver (10 μ) und

2,5 Gew.-% Calciumstearat (als Hydrophobiermittel)

bestehendes Grundfeuerlöschpulver mit verschiedenen erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen versehen und dann in der im Beispiel 1 angegebenen Weise geprüft. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.



Bei- spiel Nr.	Menge des Grund- feuerlöschpulvers in Gew.-%	Antikatalytischer Zusatz		Erhöhung der Löschwirksamkeit in %
		Art	Menge in Gew.-%	
17	95	β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	5	100 bis 120
18	90	β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	10	170 bis 200
19	85	β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	15	200 bis 220
20	97,5	Chlorparaffingemisch ^{o)} an Stelle des Calciumstearates	2,5	80 bis 100
21	95	Chlorparaffingemisch ^{o)} zur Hälfte an Stelle des Calcium- stearates und zur anderen Hälfte an Stelle von 2,5 Gew.-% des Grundfeuerlöschpulvers des Beispiels 20	5,0	120 bis 150

^{o)} Gemisch aus 25 Gew.-% Chlorparaffinen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen, 50 Gew.-% Chlorparaffinen mit 25 bis 28 Kohlenstoffatomen und 25 Gew.-% Chlorparaffinen mit 29 bis 32 Kohlenstoffatomen

Beispiel 22

Es wurde ein aus

40 Gew.-% NaHCO_3 ,
 30 Gew.-% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,
 20 Gew.-% $\text{Al}(\text{OH})_3$ und
 10 Gew.-% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

bestehendes Grundfeuerlöschpulver der Klasse ABC mit 5 bis 20 Gew.-% von β -Cyclodextrinkomplexen von Mineralsäuren versetzt, wodurch die Löschwirkung um 50 bis 200% mit der Erhöhung der Menge der β -Cyclodextrinkomplexe der Mineralsäuren steigend erhöht wurde. Mit entsprechenden α -Cyclodextrinkomplexen von Mineralsäuren wurde eine noch größere Löschwirkung, mit entsprechenden γ -Cyclodextrinkomplexen von Mineralsäuren dagegen eine geringere Löschwirkung erzielt.

Beispiel 23

Es wurde ein aus

25 Gew.-% NaHCO_3 ,
 15 Gew.-% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
 20 Gew.-% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
 15 Gew.-% $\text{Al}(\text{OH})_3$,
 10 Gew.-% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ und
 15 Gew.-% β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex

bestehendes Brandverzögerungspulver zum Behandeln von Holz, Textilien und Kunststoffen hergestellt. Bei Entzündung der behandelten Stoffe brannten sie entweder überhaupt nicht oder glimmten ohne Flamme. An Stelle des β -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplexes konnte der α -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex beziehungsweise der γ -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex vorliegen, womit ähnliche Ergebnisse erzielt wurden.

Beispiele 24 bis 39

Es wurde ein Grundfeuerlöschpulver, welches aus 60 Gew.-% Natriumbicarbonat, 20 Gew.-% γ -Aluminiumoxyd, 15 Gew.-% Aluminiumhydroxyd $\{\text{Al}(\text{OH})_3\}$ und 5 Gew.-% Calciumstearat bestand, ["Antipiro 100"], verwendet. Dieses wurde mit verschiedenen erfindungsgemäßen antikatalytischen Zusätzen versetzt und dann in der im Beispiel 1 angegebenen Weise geprüft. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Bei- spiel Nr.	Menge des Grund- feuerlöschpulvers in Gew.-%	Antikatalytischer Zusatz Art	Menge in Gew.-%	Erhöhung der Löschwirksamkeit in %
24	90	β -Cyclodextrin- CCl_4 -Komplex	10	150 bis 200
25	90	β -Cyclodextrin- CHCl_3 -Komplex	10	150 bis 180
26	90	α -Cyclodextrin- CH_3Br -Komplex	10	150 bis 200
27	90	β -Cyclodextrin- CCl_3COOH -Komplex	10	150 bis 200
28	90	α -Cyclodextrin- HCOOH -Komplex	10	150 bis 170
29	90	H_3PO_4 -Zeolith [*])-Komplex	10	150 bis 170

Fortsetzung der Tabelle 3

Bei- spiel Nr.	Menge des Grund- feuerlöschpulvers in Gew.-%	Antikatalytischer Zusatz Art	Menge in Gew.-%	Erhöhung der Löschwirksamkeit in %
30	90	$\text{COI}_3\text{COOH-Al}_2\text{O}_3$ -Komplex	10	150 bis 180
31	90	Betain- H_3PO_4 -Salz	10	100 bis 150
32	90	α -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	10	200 bis 250
33	90	α -Cyclodextrin-HBr-Komplex	10	200 bis 250
34	90	γ -Cyclodextrin-HBr-Komplex	10	150 bis 200
35	90	γ -Cyclodextrin- H_3PO_4 -Komplex	10	150 bis 200

Fortsetzung der Tabelle 3

Bei- spiel Nr.	Menge des Grund- feuerlöschpulvers in Gew.-%	Antikatalytischer Zusatz Art	Menge in Gew.-%	Erhöhung der Löschwirksamkeit in %
36	85	β -Cyclodextrin- CCl_4 -Komplex	15	200 bis 250
37	85	α -Cyclodextrin-HBr-Komplex	15	250 bis 300
38	85	β -Cyclodextrin- CCl_3COOH -Komplex	15	200 bis 250
39	85	H_3PO_4 -Zeolith *)-Komplex	15	200 bis 250

*) Natrium/Aluminium-Zeolith vom Typ 4-a mit Porendurch-
messer von etwa $10 \text{ \AA}$ und einem Quotienten
 $\frac{\text{Silicium-Atom-}\%}{\text{Aluminium-Atom-}\%}$ von etwa 1.

0060532

- 24 -

Dieselben Ergebnisse wurden mit einem mit denselben anti-katalytischen Zusätzen versehenen handelsüblichen Grundfeuerlöschpulver aus 95 Gew.-% Natriumbicarbonat und 5 Gew.-% inerten Materialien erzielt.

Patentansprüche

Patentansprüche

- 1.) Antikatalytische Zusätze, gegebenenfalls mit einem Gehalt an 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien), zur Erhöhung der Wirksamkeit von Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulvern, auf der Basis von 1 oder mehr Salz(en), in erster Linie sauren Salz(en), vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle und/oder entsprechenden Ammoniumsalz(en), und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- a) 1 oder mehr Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr Mineralsäure(n) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
 - b) 1 oder mehr Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr organischen Halogenid(en) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
 - c) 1 oder mehr organische[n] Säurekomplex(e) von 1 oder mehr Cyclodextrin(en) und/oder
 - d) 1 oder mehr innere[s] Salz(e) von 1 oder mehr Aminosäure(n) mit 1 oder mehr Mineralsäure(n) und/oder
 - e) 1 oder mehr feste[s] Alkylhalogenid(e) und/oder
 - f) 1 oder mehr Chemisorptionskomplex(e) von 1 oder mehr Säure(n)

mit einer durchschnittlichen Teilchengröße unter 10 µm enthalten.

- 2.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Einschlußkomplex(e) und/oder organische[n] Säurekomplex(e) von Cyclodextrinen mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) {a) und/oder b) und/oder c)} [einen] solche[n] mit α - und/oder β -Cyclodextrin enthalten.
- 3.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr Mineralsäure(n) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) {a)} [einen] solche[n] von Phosphorsäure und/oder [einer] Halogenwasserstoffsäure(n) enthalten.
- 4.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Einschlußkomplex(e) von 1 oder mehr organischen Halogenid(en) mit 1 oder mehr Cyclodextrin(en) {b} [einen] solche[n] von [einem] aliphatischen Halogenkohlenwasserstoff(en), vor allem Chlorkohlenwasserstoff(en) und/oder Bromkohlenwasserstoff(en), enthalten.
- 5.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als organische[n] Säurekomplex(e) von 1 oder mehr Cyclodextrin(en) {c)} [einen] solche[n] mit [einer], gegebenenfalls halogensubstituierten, aliphatischen Carbonsäure(n) mit 1 bis 6, vor allem 1 bis 3, Kohlenstoffatom(en) als Säure(n) enthalten.

- 6.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als innere[s] Salz(e) von 1 oder mehr Aminosäure(n) mit 1 oder mehr Mineralsäure(n) {d)} [ein] solche[s] mit [einer] Halogenwasserstoffsäure(n), Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure als Mineralsäure(n) enthalten.
- 7.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als innere[s] Salz(e) von Aminosäuren mit 1 oder mehr Mineralsäure(n) {d)} [ein] solche[s] von Betain enthalten.
- 8.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als feste[s] Alkylhalogenid(e) {e)} [ein] Halogenparaffin(e), vor allem Chlorparaffin(e), insbesondere mit 20 bis 32 Kohlenstoffatomen, enthalten.
- 9.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Chemisorptionskomplex(e) von 1 oder mehr Säure(n) {f)} [einen] solche[n] von Phosphorsäure, Schwefelsäure und/oder, [einer], gegebenenfalls halogensubstituierten, vor allem chloresubstituierten, aliphatischen Carbonsäure(n) mit 1 bis 6, vor allem 1 bis 3, Kohlenstoffatom(en) enthalten.
- 10.) Antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Chemisorptionskomplex(e) von 1 oder mehr Säure(n) {f)} [einen] solche[n] auf [einem] aktivierten Oxyd(en), insbesondere Aluminiumoxyd, und/oder [einem] Zeolith(en) als Adsorptionsmittel enthalten.

- 11.) Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver auf der Basis von 1 oder mehr Salz(en), in erster Linie sauren Salz(en), vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle und/oder entsprechenden Ammoniumsalz(en), und/oder deren Mischkristallen mit Harnstoff, gegebenenfalls mit einem Gehalt an 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien), dadurch gekennzeichnet, daß sie antikatalytische Zusätze nach Anspruch 1 bis 10 in solchen Mengen enthalten, daß in ihnen a) und/oder b) und/oder c) in Mengen von 2 bis 20 Gew.-% und/oder d) und/oder e) und/oder f) in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-% vorliegt beziehungsweise vorliegen.
- 12.) Verfahren zur Herstellung der antikatalytischen Zusätze nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man a) und/oder b) und/oder c) und/oder d) und/oder e) und/oder f) auf eine durchschnittliche Teilchengröße unter 10 μm einstellt und, gegebenenfalls zusammen mit 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien), vermischt.
- 13.) Verfahren zur Herstellung der Brandverzögerungs- und Feuerlöschpulver nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das beziehungsweise die Salz(e) und/oder dessen beziehungsweise deren Mischkristalle mit Harnstoff, gegebenenfalls zusammen mit 1 oder mehr Adsorptionsmittel(n) und/oder sonstigen inerten Material(ien), mit den antikatalytischen Zusätzen nach Anspruch 1 bis 10 in 2 bis 20 Gew.-% a) und/oder b) und/oder c) und/oder 0,5 bis 25 Gew.-% d) und/oder e) und/oder f) entsprechenden Mengen vermischt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0060532

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2013

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 86, 1977, Seite 154, Nr. 123923m, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 76140398 (HOCHIKI CORP.) 03-12-1976 * Zusammenfassung * -----		A 62 D 1/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			A 62 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-05-1982	Prüfer LEROY ALAIN
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			