



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 229 600**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
10.06.89

⑤① Int. Cl. 4: **A 62 D 1/00, B 27 K 3/52**

②① Anmeldenummer: **8850383.0**

②② Anmeldetag: **04.11.86**

⑤④ **Mittel zur Feuerlöschung und Imprägnierung gegen Brand.**

③① Priorität: **05.11.85 SE 8506207**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.07.87 Patentblatt 87/30

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.06.89 Patentblatt 89/19

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 059 178
US-A-1 278 716

⑦③ Patentinhaber: **Schuler, Harald Walter, Box 79,**
S-565 00 Mullsjö (SE)

⑦② Erfinder: **Schuler, Harald Walter, Box 79, S-565 00**
Mullsjö (SE)

⑦④ Vertreter: **Onn, Thorsten, AB STOCKHOLMS**
PATENTBYRA Box 3129, S-103 62 Stockholm (SE)

EP 0 229 600 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel Feuerlöschung und Imprägnierung von organischen Materialien gegen Brand und umfasst eine Wasserlösung und ein Verfahren zur Herstellung von diesem Mittel.

Zur Feuerlöschung hat man schon lange Wasser und Wasserlösungen sowie wasserhaltige Lösungen verwendet, die beim Spritzen oder bei Erhitzung Schaum bilden. Zur Imprägnierung hat man ebenso wasserhaltige Lösungen verwendet, die z. B. anorganische Salze wie Ammoniumsalze und Phosphat oder auch Wasserglas enthalten.

Es wurde jetzt überraschenderweise gefunden, dass Zitronensäuresalze von einer spezifischen Zusammensetzung für diese beiden Zwecke eine ausserordentlich feuerlöschende und brandhemmende Wirkung haben.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Mittel zur Feuerlöschung und zur Imprägnierung von organischem Material gegen Brand, das eine wässrige Lösung umfasst, wobei das Mittel dadurch gekennzeichnet wird, dass die wässrige Lösung einen pH von 7,0 - 8,0 hat und aus einer Lösung von 300 - 350 g/l Zitronensäure besteht, die eine dazu im wesentlichen äquimolare Menge Natrium und Kalium in einem gegenseitigen Grammatom-Verhältnis von 0,6 : 100 bis 1,0 : 100 enthält.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von diesem Mittel, das dadurch gekennzeichnet wird, dass 300 - 350 g Zitronensäure und eine dazu äquimolare Menge Karbonat, Hydrogenkarbonat und/oder Hydroxid von Natrium und Kalium in einem gegenseitigen Grammatom-Verhältnis von 0,6 : 100 bis 1,0 : 100 in einer Menge Wasser bis auf 1 l gelöst werden.

Dieses Mittel eignet sich zur Feuerlöschung und auch zur Imprägnierung von organischen Materialien, wie Holz, Stoff, Schaumstoffen etc. Die Imprägnierung kann auch durch versenken in ein Bad des Mittels erfolgen, z. B. durch Druckimprägnierung, oder durch Aufspritzen. Bei Imprägnierung des Stoffes wird das Gewicht des Stoffes am besten 2 - 15 %, z. B. 5 - 10 %, in getrocknetem Zustande erhöht. Bei Imprägnierung von Holz ist die Gewichtserhöhung vorzugsweise 1 - 5 %, z. B. 2 - 3 %, in getrocknetem Zustande. Bei einer Imprägnierung in diesem Bereiche (400 g Imprägnierungsflüssigkeit per m² Fläche) wurde mit einer Spanplatte von 10 mm und mit kieferner Bohle eine Feuersicherheit erzielt, die die Forderungen für Oberflächenschichten Klasse II nach SIS 02 48 23 (NT FIRE 004) erfüllt. Bei Prüfung von 5 Min. in einer standardisierten Brennkammer überschreitet die Rauchgastemperaturkurve nicht die Grenzkurve für Klasse II und die Lichtabsorption nicht 20 % (Zeitmittelwert höchstens 30 % zulässig).

Bei Löschung wird das Mittel direkt gegen den Feuerherd gespritzt oder derart, dass es über den Brandherd verteilt wird, z. B. bei

Flüssigkeitsbränden.

Es hat sich erwiesen, dass das Mittel vorzugsweise einen pH von 7,4 - 7,0 hat und dass sein pH vorzugsweise etwa 7,6 ist. Das Grammatom-Verhältnis Natrium zu Kalium ist am besten, 0,8 : 100 bis 0,9 : 100 und vorzugsweise etwa 0,84 : 100.

Das vorliegende Mittel wird zweckmässig mit annähernd beabsichtigtem pH dadurch hergestellt, dass Vorversuche die Mengen Karbonat, Hydrogenkarbonat und Hydroxid gezeigt haben, die zur Erzielung von diesem berechneten pH verwendet werden sollen. Feinjustierung erfolgt danach durch Zusatz von Zitronensäure oder Hydroxid, vorzugsweise Kaliumhydroxid.

Das Mittel als solches ist ungefährlich und unschädlich und gibt auch bei Erwärmung oder thermischer Zerteilung keine schädlichen Stoffe ab.

Die Herstellung und Verwendung vom vorliegenden Mittel werden in den folgenden Beispielen gezeigt.

Beispiel 1

3,30 kg Zitronensäure, 2,05 kg Kaliumhydrogenkarbonat und 25 g Kristallsoda wurden 5 l Wasser zugesetzt. Alles wurde umgerührt und das Volumen wurde auf 10 l eingestellt, wonach pH mit Hilfe von fester Zitronensäure auf 7,6 eingestellt wurde. Die erhaltene Lösung wurde zur Imprägnierung und Löschung verwendet.

Beispiel 2

Eine ungehobelte Holzleiste (50 x 50 x 500 mm) wurde durch Aufpinseln mit 25 ml der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Flüssigkeit imprägniert. Diese Leiste wurde danach mit Paneelfarbe gemalt, Regen 20 Stunden lang ausgesetzt und dreimal mit Wasser geduscht. Eine Spanplatte wurde mit 200 ml der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Flüssigkeit per m² imprägniert. Sie wurde Regen 20 Stunden lang ausgesetzt und mit Wasser fünfmal geduscht.

Der Effekt der Imprägnierung wurde mit Gasolbrenner geprüft, wobei die Gasflamme gegen das Material 10 Minuten lang 10 cm entfernt von Material gehalten wurde. Feuer entstand in keinem der Materialien, sondern erlosch, wenn die Gasflamme weggenommen wurde.

Beispiel 3

Ein Balken (100 x 100 x 500 mm) wurde mit 100 ml der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Flüssigkeit

imprägniert. Er wurde danach Feuchte 40 Tage lang ausgesetzt.

Ein gehobeltes Brett (120 x 13 x 500 mm) wurde mit 250 ml/m² der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Flüssigkeit imprägniert. Es wurde auch Feuchte 30 Tage lang ausgesetzt.

Nachdem der Balken sowohl als auch das Brett 5 Tage lang getrocknet worden war, wurden sie in derselben Weise wie im Beispiel 2 geprüft. Auch hier entstand kein Brand. Dieselbe Prüfung wurde auch nach 40 Tagen mit demselben Resultat ausgeführt.

Beispiel 4

Verschiedene Möbelstoffe wurden geprüft. Ein Stoff bestand aus 75 % Rayon und 25 % Baumwolle, ein anderer aus 100 % Akryl und ein dritter aus 100 % Dralon. Stoffe von verschiedenen Farben wurden ausserdem geprüft. Die Imprägnierungsmenge war 300 ml/m² und die gemäss Beispiel 1 hergestellte Flüssigkeit wurde verwendet. Der Stoff erfuhr nur in einigen Fällen eine geringe Farbenveränderung und in einigen Fällen wurde der Stoff etwas steifer.

Die Stoffe wurden mit Gasflamme nach 24 Stunden und nach 48 Stunden geprüft. Die Gasflamme wurde dann in einer Entfernung von 10 cm vom Stoffe gehalten, bis Löcher im Stoffe gebrannt worden waren. Wenn die Gasflamme weggenommen wurde, hörte der Stoff auf zu brennen.

Beispiel 5

Derselbe Versuch wie im Beispiel 4 wurde mit einer Papiertapete wiederholt, die einmal mit der Flüssigkeit gemäss Beispiel 1 gepinselt wurde. Bei Prüfung in der im Beispiel 4 beschriebenen Weise hörte die freihängende Tapete auf zu brennen, wenn die Gasflamme weggenommen wurde.

Beispiel 6

Ein gewöhnlicher Kasten aus gewellter Pappe wurde in die Flüssigkeit gemäss Beispiel 1 10 Sekunden lang getaucht. Er nahm dabei eine Menge von 400 ml/m² auf. Nach Trocknen 36 Stunden lang wurde der Kasten mit Bezug auf Flammensicherheit geprüft. Wenn die Flamme nach 10 Minuten weggenommen wurde, erlosch das Feuer, das von der Flamme unterhalten wurde.

Beispiel 7

Die Flüssigkeit gemäss Beispiel 1 wurde als Löschmittel gemäss Vorschlag on schwedischem Standard SS1192, Ausgabe 6, geprüft. Das vorliegende Löschmittel erfüllte dabei die Forderung der Klasse A1.

Prüfungen an imprägnierten Brettern sind auch durchgeführt worden, die in Benzinbränden 8 Minuten lang gelegen sind. Die Bretter wurden dabei nicht angezündet, so dass sie nach Ausnahme weiterbrannten. Sie wurden auch nicht wieder angezündet.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Als Vergleich wurde ein Gemisch von

Natriumhydroxid (90 %)	45 kg
Zitronensäure	55 kg
Wasser	110 l

zubereitet. pH wurde auf 7,5 eingestellt.

Die Dichte des Gemisches erwies sich als 1,3. Damit imprägnierte Textilien erhielten einen weissen Belag und wurden ziemlich steif. Dieses Gemisch ist somit zur Imprägnierung z. B. von Textilien und Papier nichts besonders geeignet.

Nach Stehen über Nacht in einem Behälter hatte sich ein ziemlich grosser Bodensatz (etwa 25 % des totalen Trockensubstanzgehalts) abgesetzt. Das Gemisch ist somit nicht zur Verwendung in einem Feuerlöschgerät geeignet.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Zu Vergleichszwecken wurde ein Gemisch von

Natriumhydroxid (90 %)	30 kg
Pottasche	15 kg
Zitronensäure	52 kg
Wasser	115 l

zubereitet. pH wurde auf 7,5 eingestellt.

Das erhaltene Gemisch hatte eine Dichte von 1,35 kg/l.

Mit diesem Gemisch wurden Textilien und Papier imprägniert und mit Hilfe eines Heizelements während 12 Stunden getrocknet. Die imprägnierten Proben wurden mit einer Gasollampe angezündet, wobei die Kanten der gebrannten Stelle eine Kürzere Zeit nach Wegnahme der Flamme glühten. Dieses Gemisch erwies sich somit auch nicht als Imprägnierungsmittel besonders geeignet.

Auch bei diesem Gemisch wurde ein Bodensatz im Stehen gebildet, auch wenn die Menge etwas weniger als im vorhergehenden Beispiel war. Das Gemisch ist nicht zu Feuerlöschgeräten geeignet.

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Im diesem Beispiel wurde ein Gemisch von

Kaliumhydroxid (90 %)	18 kg
Pottasche	33,4 kg
Essigsäure (60 %)	60 l

zubereitet. pH wurde auf 7,5 mit Zitronensäure eingestellt.

Die Dichte des Gemisches wurde 1,36 kg/l und wurde auf 1,3 mit Wasser eingestellt. Das Gemisch war nicht zur Imprägnierung von Textilien oder Papier geeignet. Wenn dieses Gemisch und das Mittel gemäss Beispiel 1 in den Mengen 40 % bzw. 60 % gemischt wurden, wurde eine gute Wirkung beim Löschen eines Feuers von z. B. 5 l Dieselöl und 3 kg trockenem Holz nach einer Verbrennungszeit von 5 Min. erzielt.

Es geht somit hervor, dass ein Mittel mit einer erfindungsgemässen Zusammensetzung einen besseren Effekt gibt bzw. die Nachteile nicht mitbringt, die Gemische von Zitrat in anderen Proportionen hat. Man findet auch, dass ein Azetatgemisch als solches zur Imprägnierung ungeeignet ist und dieselbe löschende Wirkung wie das vorliegende Mittel auch nicht hatte.

Patentansprüche

1. Mittel zur Feuerlöschung und Imprägnierung von organischem Material gegen Brand, welches Mittel eine wässrige Lösung umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung einen pH von 7,0 - 8,0 hat und aus einer Lösung von 300 - 350 g/l Zitronensäure besteht, die eine dazu im wesentlichen äquimolare Menge Natrium und Kalium in einem gegenseitigen Grammatom-Verhältnis von 0,6 : 100 bis 1,0 : 100 enthält.

2. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 300 - 350 g Zitronensäure und eine dazu äquimolare Menge Karbonat, Hydrogenkarbonat und/oder Hydroxid von Natrium und Kalium in einem gegenseitigen Grammatom-Verhältnis von 0,6 : 100 bis 1,0 : 100 in einer Wassermenge bis auf 1 l gelöst werden, wonach pH auf 7,0 - 8,0 mit Zitronensäure oder Karbonat, Hydrogenkarbonat oder Hydroxid von Natrium oder Kalium eingestellt wird.

Claims

1. An agent for extinguishing fire and for fire resistant impregnation of organic materials comprising an aqueous solution, characterized in that said aqueous solution has a pH in the range of 7.0 - 8.0 and consists of a solution of 300 - 350 grams/l citric acid which contains an amount substantially equimolar thereto of sodium and

potassium in a mutual ratio based on gram atoms of from 0.6 : 100 to 1.0 : 100.

2. A method of preparing the agent of claim 1, characterized in that 300 - 350 grams citric acid and an equimolar amount of carbonate, hydrogen carbonate and/or hydroxide of sodium or potassium in a mutual gram atomic ratio of from 0.6 : 100 to 1.0 : 100 are dissolved in an amount of water up to 1 liter, whereafter the pH is adjusted to the range of 7.0 - 8.0 with citric acid or a carbonate, hydrogen carbonate and/or hydroxide of sodium or potassium.

Revendications

1. Agent extincteur et imprégnant de matières organiques contre les incendies, comprenant une solution aqueuse, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse a une valeur pH de 7,0 à 8,0 et qu'elle est constituée par une solution de 300 à 350 g/l d'acide citrique additionnée d'une quantité sensiblement équimolaire de sodium et de potassium dans un rapport réciproque de moles d'atomes de 0,6 : 100 à 1,0 : 100.

2. Procédé de préparation de l'agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait dissoudre, dans une quantité d'eau allant jusqu'à 1 l, 300 à 350 g d'acide citrique et une quantité y équimolaire de carbonate, d'hydrogencarbonate et/ou d'hydroxyde de sodium et de potassium dans un rapport réciproque de moles d'atomes de 0,6 : 100 à 1,0 : 100, après quoi l'on règle le pH à une valeur de 7,0 à 8,0 à l'aide d'acide citrique ou de carbonate, d'hydrogencarbonate ou d'hydroxyde de sodium ou de potassium.