

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 540 861 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92115638.6**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **A62D 1/00**

22 Anmeldetag: **12.09.92**

30 Priorität: **05.11.91 DE 4136398**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.05.93 Patentblatt 93/19**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB GR IT NL**

71 Anmelder:  
**MICRO-ENVIRONMENTAL-CHEMIE GmbH**  
**Langenhorster Strasse 30**  
**W-5620 Velbert 1(DE)**

72 Erfinder: **Schmittmann, Hans Bernd, Prof. Dr.**  
**Langenhorster Strasse 32**  
**W-5620 Velbert 1(DE)**

74 Vertreter: **Patentanwälte Dr. Solf & Zapf**  
**Schlossbleiche 20 Postfach 13 01 13**  
**W-5600 Wuppertal 1 (DE)**

54 **Feuerlöschpulver.**

57 Die Erfindung betrifft ein Feuerlöschpulver, bestehend aus einer Mischung aus für Feuerlöschpulver üblichen Basisstoffen und wenigstens einem thermoplastischen Kautschuk, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Monovinyl-Aren-konjugierten-Dien-Blockcopolymeren, Monovinyl-Aren-Monoolefin-Blockcopolymeren und hydrierten Derivaten solcher Blockcopolymeren, die mit geringen Mengen an hydrophobem Silika beschichtet oder umhüllt sind.

EP 0 540 861 A1

Die Erfindung betrifft ein Feuerlöschpulver gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Es gibt derzeit im wesentlichen drei Arten von Feuerlöschpulvern:

- BC-Löschpulver gegen Gas- und Flammenbrände,
- ABC-Löschpulver gegen Glut-, Gas- und Flammenbrände,
- D- oder ABCD-Löschpulver als Sonderlöschpulver z.B. gegen Metallbrände bzw. als Universallöschpulver gegen Glut-, Flüssigkeits-, Gas- und Metallbrände.

Löschpulver werden innig vermischt in einem Gasstrom, meist in einem Strom aus Preßluft oder gasförmiger Kohlensäure oder Stickstoff, auf den Brandherd geschleudert, bis das Feuer erstickt ist.

Die Basisstoffe für Feuerlöschpulver sind meist folgende Chemikalien:

BC-Löschpulver:

Natriumhydrogencarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumhydrogencarbonat;

ABC-Löschpulver:

Ammoniumphosphate + Ammoniumsulfat und Bariumsulfat sowie Bestandteile der BC-Löschpulver;

D- oder ABCD-Löschpulver:

Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Melamin oder Bortrioxid sowie Bestandteile der ABC-Löschpulver.

Feuerlöschpulver enthalten zudem Zusätze, z.B. zur Verbesserung der Haltbarkeit, der Gleit- und Rieselfähigkeit, der Klebe- bzw. Haftwirkung an brennenden Gegenständen sowie gegen Agglomeration. Mittel zur Verbesserung der Haltbarkeit sind Hydrophobierungsmittel, wie Wachse, Metallstearate, insbesondere jedoch Silikone.

Die Löschwirkungen der Löschpulverarten sind unterschiedlich. Während BC-Pulver durch heterogene Inhibition und mechanisch durch den Pulverstrahl wirken, löschen ABC-Pulver durch Bildung einer die Sauerstoffzufuhr unterbindende Glasurschicht sowie Inhibition durch Gasentwicklung und Förderung der Verkohlungs fester Stoffe. Metallbrand-Löschpulver (D-Löschpulver) schmelzen oder sintern und bilden eine harte Kruste mit geringer Porosität, die den Zutritt von Sauerstoff unterbindet.

Im allgemeinen sollten Feuerlöschpulver und deren Zerfallsprodukte beim Auftreffen auf den Brandherd physiologisch unbedenklich, lange haltbar, gut förderfähig und sehr gut löslich sein sowie beim Auftreffen auf elektrische Anlagen keine leitenden Brücken bilden. Aus Preisgründen enthält insbesondere ABC-Pulver häufig einen Anteil an Verschnittmitteln (inerte Pulver), so daß die Löschfähigkeit dadurch drastisch herabgesetzt sein kann.

Aufgabe der Erfindung ist, Feuerlöschpulver mit erhöhter Löschwirkung zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung werden in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung beruht somit auf einer kombinierten Wirkung zwischen den üblichen Bestandteilen eines Feuerlöschpulvers und den an sich bekannten thermoplastischen Kautschuken ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Monovinyl-Aren-konjugierten-Dien-Blockcopolymeren, Monovinyl-Aren-Monoolefin-Blockcopolymeren und hydrierten Derivaten solcher Blockcopolymeren, die mit geringen Mengen an hydrophobem Silika (Kieselerde, Siliciumdioxid) beschichtet bzw. umhüllt sind. Dabei ist die Wirkung bei allen Arten von Feuerlöschpulvern erzielbar, jedoch besonders signifikant bei BC-Löschpulvern. Erfindungsgemäße Feuerlöschpulver sind somit Mischungen aus üblichen Basisstoffen der Feuerlöschpulver mit einer Mischung aus bestimmten thermoplastischen Kautschuk-Blockcopolymeren mit geringen Mengen an hydrophobem Silika, wobei hochdisperse silikonisierte pyrogene Kieselsäure oder hydrophobes Kieselgur bevorzugt ist.

Die Copolymeren umfassen Blockcopolymeren vinylaromatischer Monomere und konjugierte Diene mit wenigstens einem monovinylaromatischen Polymerblock, der mit einem konjugierten Dien-Polymerblock verknüpft ist oder Blockcopolymeren vinylaromatischer Monomere und monoolefinische Monomere mit wenigstens einem monovinylaromatischen Polymerblock, der mit einem monoolefinischen Polymerblock verknüpft ist, ebenso wie hydrierte Derivate dieser Blockcopolymeren. Insbesondere sind die Blockcopolymeren thermoplastische, elastomere, lineare Zweiblock-, Dreiblock- und radiale oder verzweigte Polymere umfassend monovinylaromatische Polymerblöcke angebunden an elastomere konjugierte Diene oder elastomere monoolefinische Polymerblöcke, einschließlich hydrierter Derivate solcher Polymerblöcke. Die allgemeine Struktur der Blockmoleküle sind vom linearen A-B-A Block-Typ, radialen oder verzweigten A-B Block-Typ und zweifach A-B Block-Typ. Hierbei bedeuten "A" ein monovinylaromatisches Polymer oder einen hydrierten Polymerblock, während "B" ein elastomeres konjugiertes Dien, ein hydriertes Dien, einen monoolefinischen oder hydrierten monoolefinischen Polymerblock bedeuten. Die monovinylaromatischen Polymerblöcke umfassen entweder Homopolymer- oder Copolymerblöcke und übergewiegen vorwiegend im monovinylaromatischen Monomer als hauptsächlich polymerisierbare Einheit. Die konjugierten Dien- und hydrierten Dien-polymerblöcke und die monoolefinischen und hy-

drierten monoolefinischen Polymerblöcke können entweder von homopolymerer oder copolymerer Art sein, wobei ihre wesentliche Eigenschaft darin zu sehen ist, daß sie eine Konstitution mit elastomeren Eigenschaften aufweisen.

Beide Blöcke "A" und "B" können teilweise oder vollständig hydriert sein. Falls nur teilweise hydriert wird, ist es bevorzugt, daß die Blöcke "B", nämlich die konjugierten Dien-Polymerblöcke so hydriert werden, daß die Oxidationsempfindlichkeit vermindert wird. Daher können diese Polymeren Blockpolymere umfassen, die nicht, teilweise oder vollständig hydriert sind.

Die monovinylaromatischen Monomere, die verwendbar sind zur Bildung der Blockcopolymere gemäß der Erfindung umfassen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und ringalkyliertes Styrol. Diese sind miteinander oder mit geringen Mengen konjugierter Diene unter Ausbildung der Blöcke "A" copolymerisierbar. Die konjugierten Diene, die für die Bildung der Blöcke "B" oder als Komponenten in geringerem Anteil in den Blöcken "A" verwendbar sind, umfassen insbesondere konjugierte Diene mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Butadien und Isopren. Die für die Bildung der Blöcke "B" verwendbare Monoolefinen besitzen vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatome, wobei Ethylen, Propylen und Butylen bevorzugt sind. Bevorzugte monoolefinische "B"-Blöcke umfassen Copolymere von Ethylen/Propylen und Ethylen/Butylen. Repräsentative Blockcopolymere haben die Konfiguration Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol, Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol und Polystyrol-Poly(Ethylen/Butylen)/Polystyrol A-B-A Dreiblockcopolymere; Polystyrol-Polybutadien und Polystyrol-Polyisopren A-B radiale oder verzweigte Blockcopolymere; Polystyrol-Polybutadien, Polystyrol-Poly(Ethylen/Propylen) und Polystyrol-Poly(Ethylen/Butylen) A-B Zweiblockcopolymere.

Bevorzugte Blockcopolymere sind Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol und Polystyrol-Poly(Ethylen/Butylen)-Polystyrol lineare A-B-A Dreiblockcopolymere. Insbesondere sind solche Materialien für die Erfindung geeignet, die unter den Handelsbezeichnungen Kraton D und Kraton G als thermoplastische Kautschuke von Shell Chemical Company, Houston, Texas, angeboten werden. Die am meisten bevorzugten Materialien sind vom Hersteller entweder in Pellet- oder Pulverform erhältlich. Im Moment ist die Pulverform bevorzugt.

Die hydrophoben Silika-Additiven, die mit den thermoplastischen Elastomeren in den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung kombiniert werden, sind in der technischen und der Patentliteratur veröffentlicht und sind im Handel erhältlich. Die hydrophoben Silikaverbindungen können im

wesentlichen irgendwelche siliciumhaltigen Verbindungen umfassen, einschließlich Silika, Diatomit, Kieselgur und andere Formen der Diatomeenerde, die behandelt worden sind, um das Material hydrophob zu machen. Gemäß der Erfindung sind insbesondere hydrophobe amorphe abgerauchte Silikaverbindungen bevorzugt, die unter den Handelsnamen Aerosil R-972, R-972V, R-974, R-974V und R-976 von Degussa Corporation, Richfield Park, New Jersey, erhältlich sind. Bevorzugt sind Aerosil R-972 und R-974 umfassend mit Dimethyldichlorsilan behandelte Siliziumdioxide. Hydrophobes Silika wird in Mengen von 0,1 bis 3,0 Gew.-%, insbesondere 0,3 - 0,7 Gew.-%, bezogen auf das Volumen der thermoplastischen, elastomeren Blockcopolymeren, eingesetzt.

Hydrophobes Silika ist leicht kombinierbar mit den Blockcopolymeren durch einfache Mischtechniken, wodurch ein Polymer mit einer weitgehend gleichmäßigen Oberflächenbeschichtung erhalten wird.

Es konnte festgestellt werden, daß sich bei Anwendung des erfindungsgemäßen Feuerlöschpulvers eine Art zähflüssiger Teppich bzw. eine zusammenhängende Schicht bildet, deren Entstehung bisher noch unerklärlich ist. Diese Schicht legt sich über den Brandherd bzw. auf die Brandstelle und vermindert insbesondere bei Flüssigkeitsbränden den Austritt brennbarer Gase nach dem Ablöschen drastisch, wodurch eine Rückzündung erheblich erschwert wird und explosionsartige Rückzündungen praktisch vermieden werden. Die Schicht ist relativ schwer und verbleibt am Brandherd. Sie haftet an der Brandstelle, was nach Erkalten der Brandstelle in überraschender Weise weitgehend wieder aufgehoben ist. Die Klebrigkeit der Schicht am Brandherd in der Hitze kann auch insoweit ausgenutzt werden, als weitere übliche Feuerlöschpulver und/oder Inertpulver auf die Brandstelle befördert werden können, die dann aufgrund der Klebewirkung der Schicht lokalisiert werden. Von besonderem Vorteil ist, daß das neue Feuerlöschpulver schaumverträglich ist, so daß die Anwendung von Feuerlöschschaum in Kombination mit den erfindungsgemäßen Feuerlöschpulvern möglich ist.

Nach dem Erkalten der Brandstelle kann die Schicht ohne weiteres zusammenhängend als Ganzes oder bruchstückhaft entfernt bzw. gehandhabt werden, so daß die Entsorgung der kalten Brandstelle einfach ist. Die Schicht behindert sehr wirksam eine Wiederentzündung, so daß das Feuerlöschpulver auch diese meist erwünschte Eigenschaft gewährleistet. Unberührt von dieser Schichtbildung, zu der auch die üblichen Bestandteile des Feuerlöschpulvers beitragen (ohne die üblichen Bestandteile findet keine nennenswerte bzw. brauchbare Schichtbildung statt), wirken

die üblichen Bestandteile, obwohl in geringeren Mengen vorhanden, in der bekannten Weise und ebenso effektiv wie normale Feuerlöschpulver, die keine erfindungsgemäße Zumischung enthalten. Im Zusammenwirken der Mischungspartner ergibt sich sogar eine höhere Löschfähigkeit und eine Ad- bzw. Absorption bzw. Abbindung von brennbaren Flüssigkeiten, bezogen auf vergleichbare Feuerlöschpulvermengen mit üblichen Bestandteilen.

Das neue Feuerlöschpulver ist ungiftig, lange haltbar, locker und agglomeriert nicht und ist besonders gut förderfähig. Es bedarf keiner besonderen, an sich bekannten Zusätze zur Verbesserung der Haltbarkeit oder der Gleit- oder Rieselbarkeit. Es sind sogar die Hydrophobierungsmittel, die übliche Feuerlöschpulver zwingend enthalten, entbehrlich, was die Herstellung des neuen Feuerlöschpulvers vereinfacht. Die an sich bekannten Zusätze können aber vorhanden sein, soweit dies anwenderseitig gewünscht wird.

Bevorzugt enthalten die neuen Feuerlöschpulver bis zu 30 Gew.-% des Copolymeren, das vorzugsweise in einer Feinheit von 100 bis 300 µm, insbesondere von 180 bis 220 µm, verwendet wird.

Die besondere Löschfähigkeit des neuen Feuerlöschpulvers beruht sehr wahrscheinlich auf Wechselwirkung zwischen den Teilchen der üblichen Bestandteile des Feuerlöschpulvers und den Teilchen des Copolymeren nach der Vermischung, ohne daß eine Agglomeration erfolgt. Die Teilchen sind nach der Mischung nicht ohne weiteres wieder entmischbar. Aus den Wechselwirkungen der Teilchen untereinander resultiert auch die so vorteilhafte Schichtbildung, die eine völlig neue Löschfähigkeitsqualität bewirkt mit verminderter Löschpulvermenge.

Ein weiterer besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das erfindungsgemäße Feuerlöschpulver auch als Mehrzweckpulver verwendbar ist, indem es befähigt ist, bei Flüssigkeitsbränden die Flüssigkeit zu ad- bzw. absorbieren. Die Bildung einer geschlossenen Schicht über einem abgelöschten Flüssigkeitsbrand ergibt dabei, daß das zum Löschen benutzte Pulver mit der von ihm aufgenommenen Flüssigkeit leicht entfernt und anschließend problemlos entsorgt werden kann. Das erfindungsgemäße Feuerlöschpulver kann auch als reines Ad- bzw. Absorptionsmittel für insbesondere brennbare Flüssigkeiten dienen und dadurch einen Brand verhindern helfen.

Das neue Feuerlöschpulver kompaktiert weder in einer Verpackung noch in einem Feuerlöschgerät. Auch das Füllen von Feuerlöschgeräten mit dem erfindungsgemäßen Feuerlöschpulver ist sehr einfach wegen seiner guten Fließfähigkeit. Die erfindungsgemäßen Feuerlöschpulver werden aus den Feuerlöschgeräten bei deren Gebrauch in ei-

nem gleichmäßigen Strahl als Pulverwolke sehr effektiv ausgestoßen.

#### Patentansprüche

1. Feuerlöschpulver, bestehend aus einer Mischung aus für Feuerlöschpulver üblichen Basisstoffen und wenigstens einem thermoplastischen Kautschuk, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Monovinyl-Aren-konjugierten-Dien-Blockcopolymeren, Monovinyl-Aren-Monoolefin-Blockcopolymeren und hydrierten Derivaten solcher Blockcopolymeren, die mit geringen Mengen an hydrophobem Silika beschichtet oder umhüllt sind.
2. Feuerlöschpulver nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Menge an hydrophobem Silika 0,1 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Volumen des thermoplastischen Blockcopolymeren, beträgt.
3. Feuerlöschpulver nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Menge an hydrophobem Silika 0,3 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf das Volumen der thermoplastischen, elastomeren Blockcopolymeren, beträgt.
4. Feuerlöschpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Blockcopolymeren thermoplastische, elastomere, lineare, Zweiblock-, Dreiblockpolymere und radiale oder verzweigte Polymere sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus wenigstens einem monovinylaromatischen Polymerblock, verbunden mit einem elastomeren, konjugierten Dien-Polymerblock; wenigstens einem monovinylaromatischen Polymerblock, verbunden mit einem elastomeren monoolefinischen Polymerblock und hydrierten Derivaten solcher Blockcopolymeren.
5. Feuerlöschpulver nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß das elastomere Blockpolymere wenigstens teilweise hydriert ist.
6. Feuerlöschpulver nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß der nichtelastomere monovinylaromatische Polymerblock wenigstens teilweise hydriert ist.
7. Feuerlöschpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch **gekennzeichnet**,

daß das Blockcopolymere ausgewählt ist aus solchen mit der Konfiguration: Polystyrol – Polybutadien – Polystyrol, Polystyrol – Polyisopren – Polystyrol und Polystyrol – Poly – (Ethylen/Butylen)/Polystyrol A – B – A Dreiblockcopolymere; Polystyrol – Polybutadien und Polystyrol – Polyisopren A – B radiale oder verzweigte Blockcopolymere; Polystyrol – Polybutadien, Polystyrol – Poly – (Ethylen/Propylen) und Polystyrol – Poly – (Ethylen/Butylen) A – B Zweiblockcopolymere.

5

10

8. Feuerlöschpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, 15  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß das Feuerlöschpulver ein BC – Löschpulver ist und als Basisstoff Natriumhydrogencarbonat und/oder Kaliumsulfat und/oder Kaliumhydrogencarbonat enthält. 20
9. Feuerlöschpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, 25  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß das Feuerlöschpulver ein ABC – Löschpulver ist und als Basisstoff Ammoniumphosphate + Ammoniumsulfat und/oder Bariumsulfat sowie Bestandteile der BC – Löschpulver enthält. 30
10. Feuerlöschpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, 35  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß das Feuerlöschpulver ein D – oder ABCD – Löschpulver ist und als Basisstoff Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid und/oder Melamin oder Bortrioxid sowie Bestandteile der ABC – Löschpulver enthält.
11. Feuerlöschpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, 40  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß es den thermoplastischen Kautschuk in einer Menge bis zu 30 Gew – % enthält. 45
12. Feuerlöschpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, 50  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß die Feinheit des thermoplastischen Kautschuks 100 bis 300 µm, insbesondere 180 bis 220 µm beträgt.

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5638

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	WO-A-9 116 107 (J.B.KAYLOR) * Seite 6, Zeile 2 - Seite 9, Zeile 16; Ansprüche 1-3,5-7,9,10 * ---	1-12	A62D1/00
X	FR-A-2 102 424 (PERREFITE-AUBY) * Seite 1, Zeile 23 - Seite 3, Zeile 22; Ansprüche; Beispiele 1,13 * ---	1-7,9, 11,12	
A	US-A-3 782 476 (I.H.LEACH) * Spalte 1, Zeile 41 - Zeile 50 * * Spalte 2, Zeile 59 - Zeile 67; Ansprüche 1-6 * ---	1,4-7	
A	US-A-3 830 738 (A.G.COTTRELL) * Spalte 1, Zeile 33 - Zeile 51 * * Spalte 5, Zeile 40 - Zeile 71 * * Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 29; Ansprüche * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			A62D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28 JANUAR 1993	Prüfer FLETCHER A.S.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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			