

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 804 946 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**05.11.1997 Patentblatt 1997/45**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **A62D 1/06**

(21) Anmeldenummer: **97106936.4**

(22) Anmeldetag: **25.04.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT SE**

(30) Priorität: **30.04.1996 RU 96108059**

(71) Anmelder:  
**R-Amtech International, Inc.  
Bellevue, WA 98004 (US)**

(72) Erfinder:  
• **Kozyrev, Valeriy Nikolaevitch  
119501 Moskau (RU)**

- **Yemelyanov, Valeriy Nilovitch  
141300 Moskovskaya Oblast, Sergiev Posad  
(RU)**
- **Sidorov, Alexey Ivanovitch  
141300 Moskovskaya Oblast, Sergiev Posad  
(RU)**
- **Andreev, Vladimir Andreevitch  
121357 Moskau (RU)**

(74) Vertreter:  
**von Föner, Alexander, Dr. et al  
Patentanwälte v. Föner, Ebbinghaus, Finck  
Mariahilfplatz 2 & 3  
81541 München (DE)**

(54) **Aerosolbildende Zusammensetzung zum Löschen von Bränden und Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine pyrotechnische, aerosolbildende Zusammensetzung zum Löschen von Bränden in geschlossenen Räumen, enthaltend Kaliumnitrat in einer Menge von 67-72 Masse-%, Phenolformaldehydharz in einer Menge von 8-12 Masse-%, und Dicyandiamid als Rest, wobei die Teilchen des Kaliumnitrats einen mittleren Durchmesser von nicht größer als 25 µm, die des Phenolformaldehydharzes einen mittleren Durchmesser von nicht größer als 100 µm und die des Dicyandiamids einen mittleren Durchmesser von nicht größer als 15 µm besitzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung, die in den üblichen Anlagen gefertigt werden kann, durch Herstellung einer Phenolformaldehydlösung unter Verwendung eines Gemisches von Ethylalkohol mit Aceton in einem Verhältnis von 30-50:70-50 und Vermischen sowie anschließendes Granulieren unter Trocknen bei 20-70°C. Vorzugsweise erfolgt das Trocknen durch Luftumwälzung bei 40°C.

**EP 0 804 946 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Brandlöschtechnik, insbesondere die Vorbeugung und das Löschen von Bränden in geschlossenen Räumen.

Es ist bekannt, zum Löschen eines Brandes in einem geschlossenen Raum eine Atmosphäre in diesem Raum zu schaffen, die eine Verbrennung verhindert. Als brandlöschende Mittel werden inerte Verdünnungsmittel verwendet (Kohlendioxid, Stickstoff, Argon, Wasserdampf), flüchtige Inhibitoren, insbesondere halogenhaltige Mittel, brandlöschende Pulver (A.N. Baratov, E.M. Ivanov, "Löschen von Bränden in der chemischen und erdölverarbeitenden Industrie", Moskau, Chemie, 1979).

Die bekannten Verfahren zum Feuerlöschen in Räumen mit inerten Verdünnungsmitteln können nicht zum Löschen von Alkali- und Erdalkalimetallen, einigen Metallhydriden und Verbindungen, die in ihren Molekülen Sauerstoff enthalten, verwendet werden.

Bei der Entwicklung von Systemen zum Löschen in Räumen gibt es begrenzte Möglichkeiten wegen der Ausmaße der zu schützenden Gebäude (bei sehr großen Ausmaßen der Gebäude kann man nur sehr schwer eine ausreichende Menge an Gas in einer bestimmten Zeit bereitstellen). Außerdem muß man eine mögliche Gefährdung anwesender Personen durch Erstickten in Betracht ziehen (es sind deshalb Signalanlagen notwendig, die den Einsatz des Löschvorganges anzeigen).

Das Löschen mit halogenhaltigen Verbindungen besitzt ebenfalls eine Reihe von Nachteilen. Diese Zusammensetzungen können toxisch auf den Menschen wirken, da die halogenhaltigen Verbindungen beim Brandlöschen thermische Zersetzungsprodukte von großer Korrosionswirkung bilden. Außerdem werden besonders brandgefährdete Räume üblicherweise mit sehr großen Brandlöschsystemen der Raum-Feuerlöschung geschützt, bei denen Halogenkohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Aufgrund der internationalen Maßnahmen zum Schutze der Ozonschicht entsprechend dem Montrealer Protokoll (1987) muß die Benutzung der erwähnten Fluorkohlenwasserstoffe bis zum Jahre 1995 um die Hälfte verringert und bis zum Jahre 2000 ganz aufgegeben werden, da diese Stoffe ein hohes ozonzerstörendes Potential besitzen.

Bekannt sind Systeme zum Feuerlöschen in Räumen, in denen halogenhaltige Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden (beispielsweise GB-PS 2 020 971). Ein Nachteil derartiger Systeme ist ihre schädliche Wirkung auf die Umwelt. Außerdem besitzen derartige Systeme ziemlich große Abmessungen und ein ziemlich großes Gewicht, so daß ihre Leistungsfähigkeit beim Löschen von Bränden in Beförderungsmitteln, z.B. in Flugzeugen, beeinträchtigt wird.

Es ist ein Verfahren zur Herstellung eines Feuerlöschmittels bekannt, bei dem sich beim Abbrennen einer Ladung einer pyrotechnischen Masse ein Gemisch von festen Teilchen und inerten Gasen bildet (WO 92/17244). Die hohe Temperatur der Verbrennungsprodukte führt jedoch zur Erhöhung der mittleren Raumtemperatur im Raum, was zur schädlichen Einwirkung auf Lebewesen führt. Außerdem entstehen beim Verbrennen der pyrotechnischen festen Brennstoffe neben den primären Aerosol-Produkten mit Löschwirkung auch gasförmige Produkte ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_x$  und  $\text{NO}_x$ ) der unvollständigen Verbrennung der organischen Komponenten, was zur Verschmutzung der Umwelt durch diese Produkte führt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung löst die Aufgabe der Bereitstellung einer ökologisch unbedenklichen Zusammensetzung zur Feuerlöschung in Räumen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist eine pyrotechnische, aerosolbildende Zusammensetzung zum Löschen von Bränden in geschlossenen Räumen, enthaltend Kaliumnitrat in einer Menge von 67-72 Masse-%, Phenolformaldehydharz in einer Menge von 8-12 Masse-%, und Dicyandiamid als Rest, wobei die Teilchen des Kaliumnitrats einen mittleren Teilchendurchmesser von nicht größer als  $25\text{ }\mu\text{m}$  und dementsprechend eine spezifische Oberfläche von nicht kleiner als  $1500\text{ cm}^2/\text{g}$  besitzen, und der mittlere Teilchendurchmesser des Phenolformaldehydharzes nicht größer als  $100\text{ }\mu\text{m}$ , und der des Dicyandiamids nicht größer als  $15\text{ }\mu\text{m}$  ist.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich Kaliumbicarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ), Kaliumbenzoat ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$ ) oder Kaliumhexacyanoferrat  $\text{K}_3[(\text{FeCN})_6]$  mit einem mittleren Teilchendurchmesser des kaliumhaltigen Stoffes von nicht größer als  $15\text{ }\mu\text{m}$  und dementsprechend einer spezifischen Teilchenoberfläche von nicht kleiner als  $500\text{ cm}^2/\text{g}$ .

Diese Zusammensetzung enthält (in Masse-%):

Kaliumnitrat	67-72
Dicyandiamid	9-16
Phenolformaldehydharz	8-12
Kaliumbenzoat, -bicarbonat oder -hexacyanoferrat	4-12

Die gestellte Aufgabe wird auch durch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gelöst, das die Bereitstellung einer Lösung des Phenolformaldehydharzes, das Mischen der Bestandteile, das Absieben, das Granulieren und Trocknen umfaßt, wobei man zur Herstellung der Lösung des Phenolformaldehydharzes eine Mischung von Ethylalkohol mit Aceton im Verhältnis 30-50:70-50 verwendet, die pulverförmigen Bestandteile mit der Lösung des Phenolformaldehydharzes vermischt durch Zugabe der Lösung in mindestens zwei gleichen Portionen bis zur gleichmäßigen Verteilung aller Bestandteile in der ganzen Masse, d.h. bis zum Erhalt einer gleichförmigen und stabilen Masse, die Granulierung der Mischung gleichzeitig mit ihrer Trocknung bei Temperaturen von 20-70°C durchführt bis ein Restgehalt an Feuchtigkeit und flüchtigen Bestandteilen von nicht mehr als 1% und eine ausreichende Fließfähigkeit der granulierten Zusammensetzung bei ihrem Einsatz erreicht ist.

Das Verhältnis und die Dispersität der Bestandteile sowie das Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gewährleisten eine schnellere und vollständigere Verbrennung der Zusammensetzung und eine größere Menge an hochdispersen Teilchen und inerten Gasen (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, und H<sub>2</sub>O als Dampf) im Aerosol, was wiederum die Löschleistung der Zusammensetzung gewährleistet und ein verträgliches toxisches Niveau auf den Menschen beim Feuerlöschen ermöglicht.

Die Anwendung von hochdispersen Ausgangsprodukten der pulverbildenden Komponenten (Kaliumnitrat, Dicyandiamid, Kaliumbenzoat, Kaliumbicarbonat, Kaliumhexacyanoferrat) und die des Phenolformaldehydharzes als Lacklösung in Ethylalkohol/Acetongemisch sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Zusammensetzung ermöglichen den Erhalt einer Fertigmischung mit den notwendigen technologischen - und Verbrauchseigenschaften und die Verringerung der Herstellungsdauer und der Gefährlichkeit der Herstellung (es wird die Notwendigkeit von gefährlichen Operationen wie Umwälzen verhindert).

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in pyrotechnischen Standardanlagen hergestellt werden.

In der Tabelle 1 sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Vergleich zu einer bekannten Zusammensetzung sowie die wichtigsten Parameter dieser Zusammensetzungen angeführt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung in allen angeführten Parametern die bekannte übertrifft.

In Tabelle 2 sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Nr. 11, 14, 16, 17, 18 und 21) im Vergleich zu Zusammensetzungen angeführt, bei denen die Menge und/oder die Dispersität der Bestandteile außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs liegen. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine verminderte toxische Wirkung aufweist. Zur Feuerlöschung wird darüberhinaus eine geringere Konzentration an Löschmittel benötigt. Ferner gewährleistet die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine größere Menge an hochdispersen Teilchen und inerten Gasen im Aerosol.

Tabelle 1

Komponenten, Eigenschaften der Mischung	Gehalt der Komponenten (in Masse-%) Eigenschaften						Nächstkommender Stand der Technik
	1	2	3	4	5	6	
Kaliumnitrat	70	70	70	70	70	70	70
Dicyandiamid	12	12	12	9	9	9	19
Iditol (Phenolformaldehyd- harz)	-	-	-	-	-	-	11
Phenolformaldehydharz als Lack (Festkörper)	11	11	11	11	11	11	-
Kaliumbicarbonat	7	-	-	9	-	-	-
Kaliumbenzoat	-	7	-	-	9	-	-
Kaliumhexacyanoferrat	-	-	7	-	-	9	-
Brandgeschwindigkeit (mm/s)	2,1	2,5	2,3	1,8	2,3	2,1	1,5
Spezif. Druck des Verpres- sens*	1200	1200	1200	1400	1400	1400	2000
Ausbeute an disperser Phase (Mol-%)	56	64	62	53	58	57	48
Brandlöschkonzentration für Ethanol (g/m³)	40	35	35	45	40	40	50
Gehalt an toxischen Gasen (Vol-%)							
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0,018
NH <sub>3</sub>	0,085	0,080	0,078	0,070	0,065	0,062	0,144

) zur Erzielung von Kupl. (Kuppelation) = 0,95 kgf/cm²

Tabelle 2

Nr.	Gehalt der Komponente, Masse-%, (mittlerer Teilchendurchmesser, $\mu\text{m}$ )			Toxische Wirkung*		Feuerlöschende Konzentration $\text{g/m}^3$	Grad des Abgangs in das Aerosol, %
	$\text{KNO}_3$	Phenolformaldehydharz	Gas-Aerosolbildner	Tod, %	Lähmung, %		
1	60 (~320)	15 (~360)	25 (~340) DCDA**	79	100	48	76
2	67 (<25)	10 (<100)	23 (~340) DCDA	0	4,2	36	88
3	60 (<25)	8 (~360)	32 (~340) DCDA	100	100	42	80
4	67 (<25)	18 (<100)	15 (~340) DCDA	0	58,3	38	84
5	60 (<25)	8 (<100)	32 (~340) DCDA	100	100	40	84
6	70 (<25)	5 (~360)	25 (<15) DCDA	0	12,5	36	86
7	70 (<25)	15 (<100)	15 (<15) DCDA	0	4,2	34	90
8	70 (<25)	18 (<100)	12 (<15) DCDA	0	16,7	36	90
9	60 (<25)	15 (<100)	25 (<15) DCDA	79	79,2	42	80
10	58 (<25)	5,5(<100)	36,5(<15) DCDA	79	100	56	78
11	69 (<25)	12 (<100)	17 (<15) DCDA	0	4,2	26	97
12	65,5(<25)	14 (<100)	20,5(<15) DCDA	0	17,4	28	95
13	68 (<25)	13 (<100)	19 (<15) DCDA	0	4,2	26	96
14	70 (<25)	11 (<100)	19 (<15) DCDA	0	0	24	99,3
15	54 (<25)	12 (<100)	34 (<15) DCDA	100	100	120	68
16	70 (<25)	11 (<100)	12%(<15) DCDA+ 7%(<15) KB	0	0	27	97
17	70 (<25)	10 (<100)	10%(<15) DCDA+ 10%(<15) KBC	0	0	22	99
18	69 (<25)	8 (<100)	11%(<15) DCDA 12%(<15) KHCF	0	0	23	98
19	75 (<25)	10 (<100)	15% (<15) DCDA	12,5	100	40	90
20	76 (<25)	15 (<100)	9% (<15) DCDA	14,7	100	44	85
21	72 (<25)	10 (<100)	18 (<15) DCDA	0	0	26	97

\*) Die Ergebnisse resultieren aus Untersuchungen an weißen Mäusen, die über 15 Minuten einer Konzentration von  $60 \text{ g/m}^3$  ausgesetzt waren und danach 2 Wochen kontrolliert wurden.

\*\*) DCDA - Dicyandiamid

KB - Kaliumbenzoat

KBC - Kaliumbicarbonat

KHCF - Kaliumhexacyanoferrat

### Beispiel 1

Sehr gute Ergebnisse bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und des Verfahrens zu ihrer Herstellung erhält man, wenn man die folgende Formulierung (in Masse-%) einsetzt:

5	Kaliumnitrat mit einer spezifischen Teilchenoberfläche von 2000 cm <sup>2</sup> /g	70
	Dicyandiamid mit einer mittleren Teilchengröße von 12 µm	12
	Phenolformaldehydharz als 50%ige Lösung in einem Gemisch von Ethylalkohol und Aceton im Verhältnis von 50:50 (berechnet als Festkörper)	11
	Kaliumbenzoat mit einer spezifischen Teilchenoberfläche von 600 cm <sup>2</sup> /g	7

10

Die vorgemahlenen pulverförmigen Bestandteile (Kaliumnitrat, Dicyandiamid, Kaliumbenzoat) werden in einen Mischer eingefüllt und 10 Minuten gemischt. Dann wird eine Phenolformaldehydharzlösung in drei gleichen Portionen zugegeben. Dabei mischt man den Inhalt des Mixers jeweils nach der Zugabe der entsprechenden Portion des Formaldehydharzes für 5 Minuten. Das Mischen erfolgt bei einer Temperatur von 40°C, bei geöffnetem Deckel. Das so erhaltene Gemisch wird aus dem Mischer entleert und durch ein Sieb in einen Granulator eingebracht unter fortwährender Begasung mit heißer Luft bei einer Temperatur von 40°C. Das vorgetrocknete Granulat wird in Bänder in 2-3 cm dicken Schichten aufgelegt und zur zusätzlichen Entfernung von Feuchtigkeit und flüchtigen Bestandteilen bis zu 1% getrocknet. Die Gesamtzeit von Mischen und Granulieren beträgt ungefähr 1 Stunde.

Die so erhaltene Mischung kann noch weiter in gepreßtem Zustand getrocknet werden, wenn der Gehalt an Feuchtigkeit und flüchtigen Bestandteilen 1% übersteigt.

Die erfindungsgemäße pyrotechnische, aerosolbildende Zusammensetzung und das Verfahren zu ihrer Herstellung erlauben es, Aerosol-Feuerlöschgeneratoren damit zu beschicken und mit ihrer Hilfe eine wirksame Löschung eines Brandes von gasförmigen, flüssigen und festen brennbaren Stoffen in stationären Räumen, in Transportmitteln im Eisenbahn- und Straßenverkehr, auf Hochsee- und Flußschiffen, in Flugzeugen, darunter auch in durchblasbaren Vorrichtungen beispielsweise bei Flugzeugmotoren vorzunehmen, ebenso wie Brände festzustellen und den Übergang eines Brandes bei Spezialherstellern zur Explosion in Lagerräumen und in brand- und explosionsgefährdeten Produktionsstätten zu verhindern.

### 30 Patentansprüche

1. Pyrotechnische, aerosolbildende Zusammensetzung zum Löschen von Bränden in geschlossenen Räumen, enthaltend Kaliumnitrat in einer Menge von 67-72 Masse-%, Phenolformaldehydharz in einer Menge von 8-12 Masse-%, und Dicyandiamid als Rest, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des Kaliumnitrats einen mittleren Durchmesser von nicht größer als 25 µm besitzen, die des Phenolformaldehydharzes einen mittleren Durchmesser von nicht größer als 100 µm und die des Dicyandiamids einen mittleren Durchmesser von nicht größer als 15 µm besitzen.
2. Pyrotechnische, aerosolbildende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Kaliumbicarbonat, Kaliumbenzoat oder Kaliumhexacyanoferrat in einer Menge von 4-12 Masse-% und mit einem mittleren Teilchendurchmesser von nicht größer als 15 µm enthält.
3. Verfahren zur Herstellung einer aerosolbildenden Zusammensetzung zum Löschen von Bränden nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung des Phenolformaldehydharzes in einer Mischung von Ethylalkohol mit Aceton im Verhältnis 30-50:70-50 herstellt, die pulverförmigen Bestandteile mit der Phenolformaldehydharzlösung vermischt unter portionsweiser Zugabe der Lösung bis zum Erhalt einer gleichmäßigen Verteilung der Bestandteile in der Masse der Zusammensetzung und die Granulierung der Mischung gleichzeitig mit der Trocknung bei einer Temperatur von 20-70°C bis zu einem Gehalt an Feuchtigkeit und flüchtigen Bestandteilen von nicht mehr als 1% durchführt.
4. Verfahren zur Herstellung einer aerosolbildenden Zusammensetzung zum Löschen von Bränden nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung des Phenolformaldehydharzes in einer Mischung von Ethylalkohol mit Aceton im Verhältnis 30-50:70-50 herstellt, zu dieser Lösung portionsweise und unter ständigem Rühren eine wäßrige Kaliumnitratlösung in einer Menge gibt, daß in der erhaltenen Mischung das Volumenverhältnis von wäßriger Kaliumnitratlösung zu Phenolformaldehydharzlösung 40-60:60-40 beträgt, die pulverförmigen Bestandteile portionsweise und unter ständigem Rühren in die erhaltene Mischung gibt bis zum Erhalt einer gleichmäßigen Verteilung der Bestandteile in der Masse der Zusammensetzung und die Granulierung der Mischung gleichzeitig mit der Trocknung bei einer Temperatur von 20-70°C bis zu einem Gehalt an Feuchtigkeit und flüchtigen Bestandteilen von nicht mehr als 1% durchführt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 10 6936

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 95-223088 XP002033750 & SU 1 764 213 A (FIRE FIGHTING RES INST) , 10.Januar 1995 * Zusammenfassung * ---	1-4	A62D1/06
X	DATABASE WPI Section PQ, Week 9541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class P35, AN 95-319363 XP002033751 & SU 1 821 985 A (FIRE FIGHTING RES INST) , 20.März 1995 * Zusammenfassung * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) A62D
P,X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 97-085439 XP002033752 & RU 2 060 743 C (INTERTEKHNOLOG RES PRODN ENTERP) , 27.Mai 1996 * Zusammenfassung * ---	1	
A	WO 94 23800 A (ERI EAST RESEARCH AND INVEST A ;SAKURIN VLADIMIR MICHAJLOVICH (RU)) 27.Oktobor 1994 ---		
A	EP 0 561 035 A (SPECTRONIX LTD) 22.September 1993 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25.Juni 1997	Prüfer Dalkafouki, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 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	

EPO FORM 1503 03.02 (POMC03)