



**NORGE**

**[NO]**

STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 148889**

**[C] (45) PATENT MEDDELT  
4. JAN. 1984**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 09 K 3/28

(21) Patentsøknad nr. 790544

(22) Inngitt 19.02.79

(24) Løpedag 19.02.79

(41) Alment tilgjengelig fra 24.08.79

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 26.09.83

(30) Prioritet begjært 23.02.78, Forbundsrepublikken Tyskland,  
nr. P 2807697.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Brannbeskyttelsesmasse basert på en blanding  
av ikke-filmdannende stoffer, karbohydrater  
og ammoniumsalter.

(71)(73) Søker/Patenthaver BASF AKTIENGESELLSCHAFT,  
Carl-Bosch-Strasse 38,  
D-6700 Ludwigshafen am Rhein,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner HANS-NORBERT MARX, Buehl-Weitenung,  
REIMER GOETTSCHE, Baden-Baden,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot A/S,  
Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 755551, USA (US) patent  
nr. 3124542 (260-2<sup>5</sup>), 3955987 (106-162), øster-  
riksk (AT) patent nr. 192027, 203117.

Brannbeskyttelsesmidler som skal anvendes ved påstrykning eller impregnering av brennbare materialer, såsom tre, cellulosefiberplater, papir, kartong eller lignende, eller av ikke brennbare stoffer, såsom metall, gips eller lignende, og som skal utøve en beskyttelsesvirkning ved flammentemperatur, har lenge vært kjent. Videre er det kjent å anvende for dette formål blandinger bestående av harpikser, stivelse eller lim og skumdannende stoffer, såsom fosforsure salter, borsyre eller lignende. Særlig fordelaktige har man funnet blandinger av sistnevnte art som inneholder 50-80% skumdannende stoffer, f.eks. ammoniumfosfat, 10-50% av en urea-formaldehyd-harpiks, hvor formaldehydet ved fremstillingen av harpiksen helt eller delvis kan være erstattet med formaldehyd-dannende stoffer, såsom heksametylentetramin, og 3-50% karbohydrater eller lim. Slike blandinger kan komme til anvendelse i pulverform, suspendert i væsker, såsom vann, eller helt eller delvist oppløst. I flammen danner slike brannbeskyttelsesmidler et fast sammenhengende, poreholdig, karbonholdig skum, som har meget god varmeisolerende virkning.

Slike påstryknings- eller belegningsmidler er eksempelvis beskrevet i de følgende patentskrifter/patentsøknader: BRD-patent 962 824, BRD-utlegningsskrift 10 61 011, BRD-patent 10 65 116, BRD-offentliggjørelsesskrift 16 44 780, 17 94 343 og 22 00 104.

Det er også kjent å forarbeide slike bestryknings- og belegningsmidler til strimler av større sjikttykkelse, f.eks. ved at midlene i pastaform påføres på glassilkevev eller -pels, tørres og oppskjæres i strimler. Innklebet i tilsvarende noter

i dørblader tetter de i branntilfeller dørenes falser ved oppskumning. Denne beskyttelsesteknikk er eksempelvis beskrevet i Wood Treatment 1975/18, s. 3; i mange land er det foreskrevet at dører og lukkbare forbindelsesåpninger mellom forskjellige rom skal være forsynt med slike brannbeskyttelsesstrimler.

Utviklingen går i retning av å erstatte beskyttelsesstrimlene med pastaer som kan påstrykes direkte inn i falsenotene. De markedsførte, i pastaform forarbeidbare midler har den ulempe at de ifølge sin natur knapt inneholder bærende strukturer (såsom vev) og derfor er oppbygget med henblikk på at de - i tørr tilstand - skal oppvise mekanisk motstand (f.eks. mot oppsmuldring når døren slås igjen).

Strimlenes evne til å blåses opp i branntilfelle, som selvsagt må være langt mer utpreget enn ved rene påstrykningsstoffer, blir dermed forsømt.

Mens påstrykningsmidler som utsettes for varme, stort sett sveller opp bare til det 5-10-dobbelte volum, må brannbeskyttelsesstrimler med et lite utgangstverrsnitt (f.eks.  $0,5 \text{ cm}^2$ ) ved oppskumning i branntilfelle fylle hele dørfalsen, som ofte har en dårlig tilpasning. Det kreves da ubetinget oppblåsningsgrader (jfr. i denne forbindelse BRD-utlegningsskrift 10 61 011) på mer enn 10. Det karbonskum som oppstår, skal mekanisk være så stabilt at det utvikler ytterligere holdkraft mellom dørkarm og dørblad.

Det ble nå funnet at den oppgave å tilveiebringe slike påstrykningsmasser kan løses ved at de som basisstoffer for slike pastaer eller belegningsmidler hittil meget vanlige aminoplaster (dvs. urea-, melamin-, dicyandiamid- og lignende (form)aldehyd-kondensater) erstattes med en fenol-(form)aldehyd-harpiks (aminoplaster - i mindre mengder - kan selvsagt med anvendes), idet man for øvrig anvender en kombinasjon av bestemte andre stoffer.

Oppfinnelsen angår således en brannbeskyttelsesmasse basert på en blanding av ikke-filmdannende stoffer, karbohydrater og ammoniumsalter, hvilken masse ved oppvarmning

oppskummes eller danner et sperresjikt, karakterisert ved at den inneholder som ikke-filmdannende eller oppskummende stoffer 15-40 vekt% av en selvstendig eller sammen med et aldehyd varmekerbar fenolharpiks, 25-45 vekt% av et ammoniumsalt, 10-20 vekt% av et karbohydrat og/eller en flerverdig alkohol, 15-40 vekt% av en termisk spaltbar organisk nitrogenforbindelse, og, eventuelt, som filmdannende stoff opp til 10 vekt% av en vinylpolymer som er oppløselig eller dispergerbar i vann, og eventuelt vann og/eller et organisk løsningsmiddel i en slik mengde at blandingen i det vesentlige er fast og danner en masse som kan utstrykes eller sparkles, hvor prosentangivelsene er basert på massens faststoffinnhold.

Som fenolharpikser kan det for oppfinnelsens formål anvendes både ikke selvstendig herdnende harpikser, dvs. harpikser som er kondensert surt ved et molforhold mellom aldehyd og fenol under ca. 1, til hvilke det tilsettes en aldehyd-avgiver, f.eks. urotropin eller paraformaldehyd for oppnåelse av varme-reaktivitet, så vel som selvherdnende harpikser ("resoler" i hvilken molforholdet ligger over 1). Andelen av fenolharpiksen i den faste masse er, som nevnt, 15-40 vekt%, (d.v.s. vekt-deler pr. 100 deler oppblåsbar masse).

Som ammoniumsalter for fremstillingen av oppblåsbare masser skal nevnes de vanlige salter, særlig fosfater; ammoniumpolyfosfater, som beskrevet i BRD - offentliggjørelsesskrifter 15 67 674 og 17 94 343, foretrekkes. Andelen (fast-stoff) i den oppblåsbare masse er, som nevnt, 25-45 vekt%.

Som karbohydrater henholdsvis flerverdige alkoholer anvendes de for esbare masser hittil teknisk vanlige sukkere, såsom rørsukker, laktose, arabinose, videre 4-, 5- eller 6-verdige alkoholer, såsom sorbitol, pentaerytritol, mannitol og deres

oligomerer, som dipentaerytritol. Disse har i slike masser den oppgave i branntilfelle å danne store mengder av løst karbon som lett oppskummes til voluminøse strukturer. Selvsagt kan blandinger av disse stoffer anvendes. Man foretrekker å anvende pentaerytritol og dipentaerytritol. Andelen av disse stoffer i massen ifølge oppfinnelsen er, som nevnt, 10-20 vekt%.

Som varmespaltbare organiske nitrogenforbindelser anvendes i første rekke forbindelser av typen urea, melamin eller dicyandiamid, dvs. stoffer som inneholder nitrogen bundet i amidartet form. Sammen med andre blandingsbestanddeler kan de danne store mengder gasser. De kan anvendes i ren form, så vel som i harpiksartet binding, dvs. som aminoplaster. Anvendelsen i ren form foretrekkes da vekselvirkninger med den anvendte fenolharpiks kan inntre. Andelen av nitrogenforbindelsene i massen er mellom 15 og 40 vekt%.

Som bindemiddel anvendes om nødvendig oppløselige eller i det minste dispergerbare, for det meste filmdannende vinylpolymerer, hvis andel i alminnelighet kan holdes lav. Vanligvis ligger den på 1-10 vekt%, som fortrinnsvis tilsettes i form av en løsning eller dispersjon i vann og/eller et organisk løsningsmiddel til den masse som skal fuktes, slik at den kan utstrykes eller utsparkles, som angitt i eksemplene. Hvis det anvendes en fenolharpiks som angripes av det tilstedeværende løsningsmiddelsystem, kan man i det gitte tilfelle gi avkall på medanvendelse av det ovenfor nevnte bindemiddel.

Bindemidlet kan i sin natur være av forskjellige typer; det kan anvendes vannoppløselige systemer såsom polyvinylalkohol, polyakrylsyre eller tilsvarende kopolymerer, så vel som dispergerbare polymerer, såsom homo- eller kopolymerene av vinylacetat, vinylpropionat, akrylestere, styren, vinylklorid og akrylnitril.

Andelen av vann eller løsningsmiddel har for øvrig utelukkende betydning for massenes forarbeidelse og retter seg etter den fordring at massen må kunne utstrykes, sparkles eller være utflytende. Vanligvis er det tilstrekkelig med mindre enn 50 vekt% (her beregnet på den samlede masse, dvs. innbefattet vann og løsningsmiddel) og oftest med mindre enn 30 vekt%.

Massene ifølge oppfinnelsen kan enn videre inneholde

mindre mengder av bestanddeler som ikke hører med til oppfinnelsen, såsom fargestoffer, pigmenter, svellmidler, fuktemidler eller dispergeringsmidler, fungicider, baktericider; fyllstoffer såsom tremel; fiberstoffer såsom glassfibre, asbest eller tekstilfibre; metallpulver eller halogenerte hydrokarboner.

For fremstilling av massene ifølge oppfinnelsen kan de faste bestanddeler først males, forblendes i tørr tilstand og, om nødvendig, sammen ettermales, eller de kan ganske enkelt sammenmales inntil en intim blanding er dannet. En umiddelbar tilsetning av vann eller løsningsmiddel for å lette bearbeidelsen er også mulig. Som blandebeholder kan det eksempelvis anvendes kulemøller, knamaskiner eller valseverk, idet man da i regelen kan anvende eksisterende utstyr.

Man kan også gå frem på den måte at massene først fra forarbeidelsesenheten fremstilles i sparkelbar eller utstrykbar form, idet man i første omgang bare fremstiller pulver, som kan markedsføres i sekker eller pulverbeholdere. Oppfinnelsen er ikke bundet til frembringelse av den utstrykbare form, så meget mer som massene er egnet til å påsparkles på vev eller pels, som etter tørking, som nevnt ovenfor, kan skjæres opp til påklebbare strimler. En annen anvendelsesmulighet er den overflatiske behandling av fortrinnsvis ikke-brennbare granulerte bærermaterialer, såsom perlitt eller bladglimmer (vermikulitter), hvorved det erholdes kornformede masser som er egnet som fyllmateriale i ledningssjakter, vegg-gjennombrudd, hulrom i isolerende vegger, dører etc.

#### 1. Basisblandinger

##### Eksempel 1

|               |     |                                             |
|---------------|-----|---------------------------------------------|
| 25 vektdeler  | (1) | fenolharpiks, 100%-ig, fast<br>varmereaktiv |
| 33            | "   | (2) ammoniumpolyfosfat                      |
| 24            | "   | (3) dicyandiamid                            |
| 18            | "   | (4) pentaerytritol                          |
| 100 vektdeler |     |                                             |

Eksempel 2

Sammensetningen er som i eksempel 1. Istedenfor ammoniumpolyfosfat (2) anvendes en like stor mengde mono-ammoniumfosfat.

Eksempel 3

Sammensetningen er som i eksempel 1. Istedenfor dicyandiamid (3) anvendes en like stor mengde melamin.

Innenfor denne ramme er ikke bare - som i de foregående eksempler - et av ingrediensene, men flere ingredienser samtidig utbyttbare.

2. TilsetningsblandingerBlanding A

|       |          |                                    |
|-------|----------|------------------------------------|
| 90    | vektdele | vann                               |
| 10    | "        | polyvinylalkohol, vannløselig, lav |
|       |          | viskositet                         |
| <hr/> |          |                                    |
| 100   | vektdele |                                    |

Blanding B

|       |          |                                    |
|-------|----------|------------------------------------|
| 80    | vektdele | vann                               |
| 10    | "        | løsningsmiddel <sup>+</sup> )      |
| 10    | "        | polyvinylalkohol, vannløselig, lav |
|       |          | viskositet                         |
| <hr/> |          |                                    |
| 100   | vektdele |                                    |

Eventuelt kan tilsetningsblandingene istedenfor 3-10 vektdele vann inneholde en kunststoffdispersjon; eksempelvis er en 50%-ig vandig dispersjon av vinylpropionat egnet.

<sup>+</sup>) Etanol, metyletylketon, etylglykol, etylacetat eller lignende løsningsmiddel, hvilket - anvendt alene - lett ville oppløse den anvendte fenolharpiks.

Blanding C

100 vektdeler av en løsningsmiddelblanding av like deler etanol, metyletylketon, etylglykol, etylacetat.

I hvert tilfelle blir 100 vektdeler av blandingen ifølge eksempel 1-3 forarbeidet til en pasta med 30-50 vektdeler av tilsetningsblandingen A, B eller C. For bedømmelse av pastaenes anvendelsestekniske egenskaper presser man pastaen inn i flate noter (renner) med et tverrsnitt på 2,5x10 mm, som er innfreset i breidsiden av mykved-lekter med et tverrsnitt på 20x70 mm. Pastaene tørker alt etter vann- eller løsningsmiddelinnholdet relativt hurtig til faste masser.

For demonstrasjonen blir i hvert tilfelle 200 mm lange stykker av de tørkede lekter oppskummet i en til 450°C forvarmet forsøksovn i løpet av 3 (- 5) minutter. Resultatene var som følger:



| Blanding |                      | Skumhøyde                | Skumstruktur          |
|----------|----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1)       | Basisblanding        |                          |                       |
|          | ifølge eksempel 1    | 70% = 8 cm <sup>x)</sup> | finporet/fast         |
|          | Tilsatsblanding A    | 30%                      |                       |
| 2)       | Basisblanding ifølge |                          |                       |
|          | eksempel 1           | 70% = 8 cm <sup>x)</sup> | finporet/fast         |
|          | Tilsatsblanding B    | 30%                      |                       |
| 3)       | Basisblanding ifølge |                          |                       |
|          | eksempel 2           | 65% 7 cm                 | finporet/fast         |
|          | Tilsatsblanding A    | 35%                      |                       |
| 4)       | Basisblanding ifølge |                          |                       |
|          | eksempel 2           | 70% = 8 cm <sup>x)</sup> | finporet/fast         |
|          | Tilsatsblanding B    | 30%                      |                       |
| 5)       | Basisblanding ifølge |                          |                       |
|          | eksempel 3           | 70% 7 cm                 | finporet/fast         |
|          | Tilsatsblanding A    | 30%                      |                       |
| 6)       | Basisblanding ifølge |                          |                       |
|          | eksempel 1           | 70% = 8 cm <sup>x)</sup> | finporet/meget fast   |
|          | Tilsatsblanding C    |                          |                       |
| 7)       | Handelsprodukt 1     | 0,5-1 cm                 | grovporet/lite fast   |
| 8)       | Handelsprodukt 2     | 0,5-1 cm                 | finporet/svak         |
| 9)       | Kommersielle ferdig- |                          |                       |
|          | strimler, innklebet  | 3,0-5 cm                 | finporet/moderat fast |

x) I disse forsøk nådde skumhøyden i alle forsøkene muffelovnens deksel, som befant seg 8 cm fra den opprinnelige lekte-overflate.

Eksempel 4

Man blander 230 vektdeler bladglimmer av kornstørrelse 2-3, 680 vektdeler basisblanding ifølge eksempel 1, 50 vektdeler polyvinylalkohol og 220 vektdeler vann. En del av vannet (180 vektdeler) fjernes fra det således erholdte våte granulat ved tørking. Det erholdte meget tørre granulat kan anvendes som fyllmateriale i en kabelsjakt. Det er ikke korroderende og avgir ingen stoffer. Ved oppvarmning sveller det opp til en ytterst voluminøs, poreholdig masse.

Eksempel 5

230 vektdeler bladglimmer av kornstørrelse 3-5 og 950 vektdeler av brannbeskyttelsespastaen, slik den erholdtes ved blanding av basisblandingen ifølge eksempel 2 med tilsatsblandingen B, forarbeides til et granulat ved hjelp av en granuleringstrummel, og også dette granulat kan etter tørking anvendes som nevnt i eksempel 4.

P a t e n t k r a v

Brannbeskyttelsesmasse basert på en blanding av ikke-filmdannende stoffer, karbohydrater og ammoniumsalter, hvilken masse ved oppvarmning oppskummes eller danner et sperresjikt, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder som ikke-filmdannende eller oppskummende stoffer 15-40 vekt% av en selvstendig eller sammen med et aldehyd varmeherdbar fenolharpiks, 25-45 vekt% av et ammoniumsalt, 10-20 vekt% av et karbohydrat og/eller en flerverdig alkohol, 15-40 vekt% av en termisk spaltbar organisk nitrogenforbindelse, og, eventuelt, som filmdannende stoff opp til 10 vekt% av en vinylpolymer, som er oppløselig eller dispergerbar i vann, og eventuelt vann og/eller et organisk løsningsmiddel i en slik mengde at blandingen i det vesentlige er fast og danner en masse som kan utstrykes eller sparkles, hvor prosentangivelsene er basert på massens faststoff-innhold.