



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C09K 21/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/09808 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Oktober 1989 (19.10.89)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/00371 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1989 (07.04.89) (30) Prioritätsdaten: A 889/88 7. April 1988 (07.04.88) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; St.-Peter-Straße 25, A-4021 Linz (AT). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HORACEK, Heinz [AT/AT]; Bockgasse 43, A-4020 Linz (AT). WUDY, Hermann [AT/AT]; Preyßgasse 24, A-2511 Pfaffstätten (AT). (74) Anwalt: KUNZ, Ekkehard; Chemie Holding AG, Patentwesen, St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT). </td><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CM (OAPI Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU (europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL (europäisches Patent), NO, RO, SD, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU, TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/00371 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1989 (07.04.89) (30) Prioritätsdaten: A 889/88 7. April 1988 (07.04.88) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; St.-Peter-Straße 25, A-4021 Linz (AT). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HORACEK, Heinz [AT/AT]; Bockgasse 43, A-4020 Linz (AT). WUDY, Hermann [AT/AT]; Preyßgasse 24, A-2511 Pfaffstätten (AT). (74) Anwalt: KUNZ, Ekkehard; Chemie Holding AG, Patentwesen, St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CM (OAPI Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU (europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL (europäisches Patent), NO, RO, SD, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU, TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/00371 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1989 (07.04.89) (30) Prioritätsdaten: A 889/88 7. April 1988 (07.04.88) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; St.-Peter-Straße 25, A-4021 Linz (AT). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HORACEK, Heinz [AT/AT]; Bockgasse 43, A-4020 Linz (AT). WUDY, Hermann [AT/AT]; Preyßgasse 24, A-2511 Pfaffstätten (AT). (74) Anwalt: KUNZ, Ekkehard; Chemie Holding AG, Patentwesen, St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CM (OAPI Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU (europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL (europäisches Patent), NO, RO, SD, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU, TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: LATEX-BOUND FIREPROOFING MATERIAL (54) Bezeichnung: LATEXGEBUNDENE BRANDSCHUTZMASSE (57) Abstract Thermally-expandable fireproofing material containing expanded graphite, an aqueous chloroprenlatex containing carboxyl groups and substances which form a paracrystalline carbon network in the event of fire. (57) Zusammenfassung Thermisch expandierbare Brandschutzmasse bestehend aus Blähgraphit, einem Carboxylgruppen enthaltenden wäßrigen Chloroprenlatex und Substanzen, die im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst bilden.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Latexgebundene Brandschutzmasse

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermisch expandierbare Brandschutzmassen bzw. Brandschutzlamine, die Blähgraphit, einen Carboxylgruppen enthaltenden Chloroprenlatex und Substanzen, die im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst bilden, enthalten, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Thermisch expandierbare Brandschutzmassen, die aus Blähgraphit, Chloroprenkautschuk, einem Phenolharz, einem organischen Lösungsmittel, sowie gegebenenfalls zusätzlich aus Aluminiumhydroxid und anorganischen Fasern bestehen, sind beispielsweise in der AT-PS 360.130 beschrieben. Sie erweisen sich im vorbeugenden Brandschutz vor allem auf Grund ihrer ausgezeichneten Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, Frost, Wärme, Licht und Industrieklima, sowie auf Grund ihres hohen Blähdruckes als besonders wirkungsvoll. Bei Einwirkung von Hitze und Feuer expandieren sie im Brandfall in der zu schützenden Öffnung bei verhältnismäßig geringer Fließfähigkeit. Die expandierende Masse weicht dadurch auch in einer nicht gänzlich abgeschlossenen Öffnung Hindernissen nicht aus, und bildet auf Grund ihres hohen Bläh- oder Expansionsdruckes, der üblicherweise über 2 bar liegt, eine fest abdichtende Sperrschicht, wodurch eine weitere Ausbreitung von Hitze, Feuer und Rauchgasen vermindert oder verzögert bzw. gänzlich verhindert wird. Dieses Dichtungsmaterial besitzt auch im expandierten Zustand eine hohe mechanische Festigkeit. Nachteilig bei der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung derartiger Massen ist jedoch ihre Sprödigkeit und geringe Flexibilität. Ein weiterer Nachteil liegt darin, daß bei ihrer Herstellung organische Lösungsmittel verwendet werden, die erhöhten apparativen Aufwand und erhöhten Arbeitsaufwand zur Lösungsmittelrückgewinnung und zur Minimierung einer eventuell durch Lösungsmittel bedingten Umweltbelastung und Gesundheitsgefährdung erfordern.

Die Verwendung von lösungsmittelfreien Brandschutzmassen aus Blähgraphit und einem polymeren Bindemittel ist in WO 88/02019 beschrieben. Als polymeres Bindemittel ist entweder ein flexibles Bindemittel, z. B. Polyvinylacetat, ein

elastomeres Bindemittel, z. B. ein Chloroprenpolymer, ein duromeres Bindemittel, z. B. ein Formaldehydharz oder ein duromeres Bindemittel mit einem Zusatz eines flexiblen Bindemittels möglich. Der Nachteil dieser Brandschutzmassen liegt jedoch darin, daß sie im Falle der Verwendung von flexiblen oder elastomeren Bindemitteln zwar eine ausreichende Flexibilität, die für eine leichte Handhabung notwendig ist, besitzen, daß jedoch die nach dem Aufblähen im Brandfall gebildete Sperrschicht eine zu geringe Stabilität und Härte aufweist, die für eine optimale Abdichtung gegen eine weitere Brandausbreitung notwendig sind. Brandschutzmassen auf Basis von duromeren Bindemitteln lassen sich wegen ihrer großen Härte nur sehr schwierig verarbeiten, die im Brandfall nach dem Aufblähen gebildete Kruste ist zwar hart, jedoch auch rissig und spröde und bildet keine ausreichend stabile und dichte Sperrschicht.

Die Aufgabe der Erfindung lag darin, diese bei den bekannten Brandschutzmassen auftretenden Nachteile auszuschalten, und vor allem weniger spröde Massen zu erhalten, die im Brandfall eine ausreichend stabile und harte Sperrschicht bilden, und bei deren Herstellung keine organischen Lösungsmittel erforderlich sind. Die Aufgabe konnte mit einer Brandschutzmasse gelöst werden, die durch Kombination von drei bestimmten Komponenten erhalten wurde.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach eine thermisch expandierbare Brandschutzmasse, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie Blähgraphit, einen Chloroprenlatex mit mindestens 0,3 Molen Carboxylgruppen pro 1 kg Latexfeststoff, im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst bildende Substanzen, sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält.

Dabei erweist es sich als besonders vorteilhaft, wenn die Brandschutzmassen keine organischen Lösungsmittel enthalten, sondern wenn bei der Herstellung wäßrige Latexdispersionen verwendet werden. Auf Grund des vorhandenen Restwassergehaltes zeigen diese Brandschutzmassen ein günstigeres Brandverhalten als bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln. Wegen der Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln können sie wesentlich einfacher und wesentlich umweltfreundlicher hergestellt und verarbeitet werden. Die erfindungsgemäßen Brandschutzmassen zeigen vor allem aufgrund des Gehaltes an elastomerem Chloroprenpolymer gute Elastizität und Flexibilität, sodaß sie bzw. aus ihnen

hergestellte Lamine oder Platten leicht anwendbar, verarbeitbar und handhabbar sind. Abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung der Brandschutzmasse können im Brandfall sehr hohe Blähdrücke, vorzugsweise über 5 bar, und damit eine besonders wirkungsvolle Abdichtung erzielt werden. Die nach dem Aufblähen gebildete Sperrschicht zeichnet sich durch ihre Festigkeit, Härte und Stabilität aus, sodaß sie durch die thermischen, mechanischen und aerodynamischen Beanspruchungen sowie Feuerturbulenzen im Brandfall keine Risse bildet und nicht zerstört wird.

Der verwendete Blähgraphit kann beispielsweise durch Säurebehandlung eines Naturgraphits mit rauchender Salpetersäure, wie in US 3,574,644 oder bei H. Spatzek, Carbon 86 (1986) beschrieben, hergestellt werden.

Der Chloroprenlatex wird üblicherweise durch Copolymerisation von Chloropren mit Acrylsäure oder Methacrylsäure hergestellt. Solche Latices sind beispielsweise als Skyprene^(R) (Toyo Soda), Bayprene^(R) (Bayer), Butaclor^(R) (Distugil), Denka Chloroprene^(R) (Druki Kagaku Kogyo), Nairit^(R) (UdSSR) oder Neoprene^(R) (Du Pont) im Handel.

Die Brandschutzmasse enthält üblicherweise 25 bis 60 Gew.% Blähgraphit, 5 bis 25 Gew.%, berechnet als Feststoff, eines Chloroprenlatex, 5 bis 25 Gew.% Substanzen, die im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst bilden, sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe.

Geeignete Substanzen, die im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst bilden, sind beispielsweise Polyacrylnitril, Cellulose oder deren Derivate, Phenol-Formaldehydharze, Polyfurfurylalkohol oder Polyimide. Bei der Erwärmung im Brandfall vernetzen diese Substanzen zunächst, wobei die starken intermolekularen Bindungen auch bei der weiteren thermischen Belastung, die zur pyrolytischen Zersetzung und schließlich zur Bildung des parakristallinen Kohlenstoffgerüsts führt, erhalten bleiben. (Chemie-Ing.-Techn. 42 Nr. 9/10 (1970), S. 659-669). Dreidimensional vernetzte Duromere, wie beispielsweise Phenolharze, erweisen sich dabei als besonders geeignet. Phenolharze mit tertiären Butylgruppen, wie z. B. p-tert-Butylphenolformaldehydharz 7520E oder 7522E von Fa. Rousselot, zeigen besonders gute Resultate.

Zusatzstoffe, die das Brandverhalten modifizieren, sind beispielsweise Melamin und seine Derivate, verschiedene Graphitsalze, Cyanursäurederivate, Dicyandiamid, Halogenkohlenwasserstoffe, Polyammoniumphosphate und Guanidinsalze. Diese Substanzen blähen bei Hitzeeinwirkung ebenfalls unter Zersetzung auf. Da sie eine von Blähgraphit verschiedene Zersetzungstemperatur aufweisen, erhöht sich im Brandfall mit der steigenden Temperatur auch der Blähdruck, wodurch eine festere Abschottung der Öffnung erfolgt.

Außerdem können weitere Zusatzstoffe, die vor allem die Festigkeit der Dichtungsmasse im expandierten Zustand verbessern, die Kruste verfestigen und den Zusammenhalt erhöhen, wie z. B. anorganische Fasern, beispielsweise Mineral- oder Glasfasern, Glaspulver, Vermiculite, Bentonite, Kieselsäure, Silikate, Borax, Stärke, Zucker, Chlorparaffine, Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid mitverwendet werden. Weiters können Flammenschutzmittel zugesetzt werden, beispielsweise halogenierte oder phosphorhaltige Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Tris-chlorpropylphosphat, Dibromneopentylglykol, oder Antimontrioxid. Weiters kommen auch solche Zusatzstoffe in Betracht, die die Schaumbildung im Falle der Beflammung steigern helfen. Solche sind beispielsweise Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure, PVC, sowie Stickstoff- oder Sulfohydrazide, Triazole, Harnstoffdicarbonsäureanhydrid und Ammoniumcarbonat.

Die erfindungsgemäße Brandschutzmasse kann sowohl als Paste, als auch in Form von Platten, Leisten, Bändern oder Formkörpern verwendet werden. Besonders vorteilhaft und einfach in der Anwendung sind Brandschutzlamine, bei denen die Brandschutzmasse auf eine Trägerbahn, beispielsweise ein Glasfaservlies, aufkaschiert ist. Aus dekorativen Gründen oder beispielsweise zum Schutz der Brandschutzmasse können die Lamine oder Platten mit einer Deckschicht, beispielsweise einer Plastikfolie, z. B. einer PVC-Folie, Papier oder Aluminiumblech, ein- oder beidseitig abgedeckt sein. Es ist auch möglich die Brandschutzlamine oder -platten mit einer Klebschicht auszurüsten, die dann vorteilhafterweise mit einer Trennfolie abgedeckt wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Brandschutzmassen erfolgt durch Mischen und Homogenisieren von Blähgraphit, einer Carboxylgruppen enthaltenden, vorzugsweise wäßrigen Latexdispersion, einer im Brandfall ein parakristallines

Kohlenstoffgerüst bildenden Substanz, z. B. eines Phenol-Formaldehydharzes oder Polyimidharzes, sowie gegebenenfalls weiterer das Brandverhalten modifizierender Zusatzstoffe, beispielsweise in einem Kneter, Dissolver oder Mischer. Die dabei erhaltene Masse kann entweder als solche verwendet werden, oder sie kann auf eine Trägerbahn, beispielsweise auf eine Folie bzw. ein Vlies (z. B. mit Hilfe einer Rakel aufgebracht werden. Nach dem Trocknen kann das Laminat auf einem Kalander, eventuell mit Prägewalze komprimiert werden, eventuell unter gleichzeitiger Kaschierung mit einer Deckschicht, beispielsweise aus PVC oder Aluminium.

Die erfindungsgemäßen Brandschutzmassen werden zur brandschützenden Abdichtung bzw. Abschottung von Öffnungen in einen Brandabschnitt bildenden Bauteilen, wie z. B. Fugen zwischen Mauern, Hohl- bzw. Zwischenräumen, Mauerdurchbrüchen, Kabeldurchführungen oder dergleichen verwendet. Ebenso können Türdichtungen, Fensterdichtungen oder andere Dichtungen, die im Brandfall aufschäumen und den vorgelagerten Schlitz oder die Öffnung abdichten, hergestellt werden. Die Verbindung zwischen Glas und Rahmen bei Brandschutzverglasungen mit Hilfe der erfindungsgemäßen Brandschutzmassen oder -lamine ergibt ebenfalls einen optimalen Brandschutz. Auch die Fertigung ganzer Ziegel ist möglich, mit denen Durchbrüche für Kabel oder Rohre ausgekleidet werden, und die bei Feuereinwirkung eine Sperre bilden. Im Brandfall schäumen diese Massen durch die Hitzeeinwirkung auf und dichten die Öffnung ab, sodaß der weitere Durchtritt von Feuer und Rauch und somit die weitere Ausbreitung des Brandes verhindert wird.

Beispiele 1 - 15 und Vergleichsbeispiel 16

In einem Rührbehälter wurden die in Tabelle 1 und 2 angeführten Einsatzstoffe (Angabe in Gew. Teilen) in folgender Reihenfolge zugesetzt: Zusatzstoffe, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Phenolharz, 50 %ige wäßrige Chloroprenlatexdispersion, Blähgraphit, Mineralfasern (Inorphil^(R) 061-60, Fa. G.M. Langer, BRD). Die Masse wurde jeweils während 1 Stunde mittels Dissolver mit Zahnscheibe bei 30°C und einem pH-Wert von 10 (eingestellt mittels KOH) homogenisiert. Die Viskosität lag bei etwa 4 Pas, gemessen bei 30°C im Brookfieldviskosimeter (Spindel 7, 20 Upm). Die erhaltene Brandschutzmasse wurde anschließend auf ein Glasvlies mit einem Flächengewicht von 50 g/m² aufgerakelt und bei 190°C getrocknet.

Der Blähgraphit wurde durch Säurebehandlung eines Naturgraphits mit raucher Salpetersäure erhalten. Als Phenolharz wurde ein tert-Butylphenol-Formaldehydharz, Type 7520E von Fa. Rousselot, Frankreich, verwendet.

Es wurden im Handel erhältliche Latexdispersionen auf Basis eines Copolymerisats von Chloropren und Methacrylsäure verwendet. Der jeweils in Tabelle 1 und 2 angegebene Gehalt an Carboxylgruppen wurde durch Mischen der folgenden Latices mit unterschiedlichem Carboxylgruppengehalt eingestellt: Neoprene^(R)115 (Du Pont): 0,33 Mol COOH pro 1 kg Latexfeststoff, Neoprene^(R)750 und Neoprene^(R)824A: kein COOH -Gehalt, Isoprene^(R)4R (Bayer): 0,23 Mol COOH pro 1 kg Latexfeststoff. Im Vergleichsbeispiel V 16 wurde bei sonst gleichen Bedingungen an Stelle der wäßrigen Latexdispersion eine 10 %ige Chloroprenlösung in Toluol verwendet.

Die Eigenschaften der Brandschutzlamine sind ebenfalls in Tabelle 1 und 2 angeführt. Der Blähdruck wurde an Proben mit einem Durchmesser von 113 mm, die zwischen zwei beheizbare Metallplatten eingelegt wurden, bei 250°C gemessen. Der beim Aufblähen entstandene Druck wurde von der unteren Platte auf einen Kraftaufnehmer mit Druckanzeige übertragen. Das aufblähende Material war dabei seitlich nicht abgegrenzt und konnte sich in der Ebene ungehindert ausbreiten. Die Blähhöhe wurde an Proben mit einem Durchmesser von 50 mm, die in einem Metallzylinder von 100 mm Höhe und einem Innendurchmesser von 50 mm eingelegt wurden, gemessen. Der Zylinder mit der Probe, die über einen

Stempel mit 100 g vorbelastet war, wurde 10 Minuten in einem Ofen bei 300°C erhitzt.

Tabelle 1

(Einsatzstoffe in Gew.Teilen)

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Mol Carboxyl pro 1 kg Latex-								
feststoff	0,33	0,33	0,05	0,33	0,05	0,33	0,33	0,33
Latex	21	30	30	27	21	27	27	27
Phenolharz	3	4	4	4	10	10	4	12
Inorphil(R)	-	2	2	-	2,1	-	-	-
Blähgraphit	57	53	53	57	57	48	57	57
Al(OH) ₃	-	11	-	-	9,9	-	-	4
Zusatzstoffe ³	19/A	-	11/B	12/B	-	12/B	12/C	-

Eigenschaften

ungebläht ¹	+	+	-	+	-	+	+	+
gebläht ²	+	+	-	+	-	+	+	+
Dicke (mm)	2,4	2,5	2,8	2,5	2,5	2,4	2,6	2,2
Flächengewicht (kg/m ²)	2,56	2,02	2,16	2,50	2,50	2,43	2,47	2,05
Blähdruck (bar)	12,5	6,8	7	8	6	8,5	9,6	8,7
Blähhöhe (mm)	19	17	20	20	13	15	13	17

¹ + flexibel, - spröde² + stabil und hart, - instabil³ A Aluminiumsulfat

B Diacyandiamid

C Melamin

Tabelle 2

(Einsatzstoffe in Gew.Teilen)

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	V16
Mol Carboxyl pro 1 kg								
Latexfeststoff	0,33	0,17	0	0,23	0,33	0,33	0,23	0
Latex	27	27	27	27	25	40	22	55(Toluol)
Phenolharz	4	4	4	4	6	7	6,5	5
Inorphil ^(R)	-	-	-	-	1,4	-	1,5	1,3
Blähgraphit	57	57	57	57	54,6	37	42	29,3
Al(OH) ₃	-	-	-	-	13	5	14	9,4
Zusatzstoffe ³	12/D	12/E	12/F	12/G	-	11/H	14/H	-

Eigenschaften

ungebläht ¹	+	-	-	-	+	+	-	+/-
gebläht ²	+	-	-	-	+	+	-	+
Dicke(mm)	2,3	2,5	2,2	2,2	2,5	2,6	2,5	2,5
Flächengewicht (kg/m ²)	2,79	3,53	2,47	1,84	3,6	2,8	3,0	2,5
Blähdruck (bar)	12	13	8,6	8,8	13	10	8	3
Blähhöhe (mm)	12	19	13	17,5	19	17	12	18

¹ + flexibel, - spröde, +/- wenig flexibel² + stabil und hart, - instabil³ D Stärke

E Borax

F Guanidylharnstoffsulfat

G Guanidinphosphat

H Guanidincarbonat

Beispiel 17:

Kleinbrandversuch mit Laminaten gemäß Beispiel 13 und V 16

Um die im Brandfall wirksame Abdichtung einer Öffnung mit der erfindungsgemäßen Brandschutzmasse nachzuweisen, wurden zwei 20 cm lange PVC-Rohre mit einem Außendurchmesser von 16 cm und einer Wandstärke von 3,5 mm mit je 230 g eines 15 cm breiten Brandschutzlaminates gemäß Beispiel 13, das vliesseitig zusätzlich mit einer 0,05 mm dicken Aluminiumfolie kaschiert war, umwickelt, wobei der Blähgraphit rohrseitig zu liegen kam. Die umwickelten Rohre wurden in je einer Zinkblechmanschette verpackt und in je eine Bohrung (22 cm Durchmesser) einer 10 cm dicken Leichtbetonplatte (Ytong^(R)) eingeschoben. Die Rohre ragten an beiden Seiten der Platte 5 cm aus der Bohrung heraus.

In zwei weitere, gleichartige Bohrungen der Leichtbetonplatte wurden zwei analog umwickelte Rohre eingeschoben, wobei jedoch an Stelle des erfindungsgemäßen Brandschutzlaminates ein Brandschutzlaminat gemäß Vergleichsbeispiel V 16 verwendet wurde. Das etwas weniger flexible Laminat zeigte beim Wickeln kleine Risse und leichte Bruchstellen.

Anschließend wurde die Leichtbetonplatte in Anlehnung an DIN 4102 in eine Kleinbrandkammer eingebaut, und nach der Einheitstemperaturkurve von einer Seite her bis zu einer Temperatur von etwa 1000°C beflammt. Die Brandschutzmassen begannen durch die Hitze nach ca. 4 Minuten aufzublähen, wobei alle 4 PVC-Rohre erweicht und zusammengedrückt wurden. Die Abschottungen mit den Laminaten gemäß Beispiel 13 waren nach 13 bzw. 14 Minuten, jene mit den Laminaten gemäß Vergleichsbeispiel V 16 nach 13 bzw. 17 Minuten vollständig verschlossen, sodaß keine Rauchgase, Feuer oder Ruß mehr nach außen drangen. Nach 40 Minuten begannen die nach außen ragenden Rohrstümpfe der erfindungsgemäßen Abschottung auseinanderzubrechen, während die Rohrstümpfe der Abschottungen gemäß Vergleichsbeispiel abzuschmelzen begannen. Nach 60 Minuten waren die Rohrstümpfe ganz abgebrochen bzw. abgeschmolzen, die Temperatur des Blänschaums gemäß Beispiel 13 lag bei 290°C, jene des Blänschaums gemäß Vergleichsbeispiel V 16 bei 310 bzw. 370°C.

Nach 80 Minuten wurde der Versuch abgebrochen, ohne daß Flammen- oder Rauchgasdurchbrüche feststellbar waren. Es zeigte sich ferner, daß bei Verwendung der Brandschutzmasse gemäß Beispiel 13 auf der dem Feuer abgewandten Seite im Verlaufe des Brandversuches eine um 20 - 80°C niedrigere Temperatur herrschte als bei Verwendung der herkömmlichen Brandschutzmasse gemäß Vergleichsbeispiel V 16.

Die Härte des Blähschaumes gemäß Beispiel 13 wurde nach dem Erkalten mittels Druckfestigkeitsprüfung auf einem Zwickgerät 4045 gemäß DIN 53421 gemessen und lag bei 0,2 N/mm² (60 % Stauchung).

Patentansprüche

1. Thermisch expandierbare Brandschutzmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie Blähgraphit, einen Chloroprenlatex mit mindestens 0,3 Molen Carboxylgruppen pro 1 kg Latexfeststoff, im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst bildende Substanzen, sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält.
2. Brandschutzmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß zu ihrer Herstellung eine wäßrige Latexdispersion verwendet wurde und daß sie kein organisches Lösungsmittel enthält.
3. Brandschutzmasse gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Chloroprenlatex aus einem Copolymerisat von im wesentlichen Chloropren und Acrylsäure oder Methacrylsäure aufgebaut ist.
4. Brandschutzmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst bildende Substanz ein Phenolharz ist.
5. Brandschutzmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 25 bis 60 Gew.% Blähgraphit, 5 bis 25 Gew.% eines Chloroprenlatex, als Feststoff berechnet, und 5 bis 25 Gew.% im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst bildende Substanzen enthält.
6. Brandschutzlaminat, dadurch gekennzeichnet, daß eine Brandschutzmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf einer Trägerbahn aufgebracht ist.
7. Brandschutzlaminat gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Brandschutzmasse mit einer Deckschicht abgedeckt ist.
8. Verfahren zur Herstellung einer Brandschutzmasse bzw. eines Brandschutzlaminates gemäß einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Blähgraphit, eine Carboxylgruppen enthaltende, vorzugsweise wäßrige Latexdispersion, eine im Brandfall ein parakristallines Kohlenstoffgerüst

bildende Substanz, sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe unter guter Homogenisierung miteinander vermischt, die erhaltene Masse gegebenenfalls auf eine Trägerbahn aufbringt und das dabei gebildete Laminat gegebenenfalls mit einer Deckschicht kaschiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/00371

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ : C 09 K 21/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System ¹	Classification Symbols	
Int.Cl ⁴	C 09 K; C 09 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	WO,A,88/02019 (DIXON) 24 March 1988, see claims 1,6,12,13;page 2,lines 25-27;page 5,lines 14,15	1,2,3,5,6,8
Y	see claims 1,16;page 4,line 27 --	1,3-8
Y	FR,A,2265838 (CHEMIE LINZ) 24 October 1975, see claims 1,3,11 ----	1,3-8
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 07 June 1989 (07.06.89)		Date of Mailing of this International Search Report 12 July 1989 (12.07.89)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 8900371

SA 27793

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 23/06/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8802019	24-03-88	AU-A- 7913287	07-04-88
FR-A- 2265838	24-10-75	AT-A, B 330320	25-06-76
		BE-A- 827342	29-09-75
		CA-A- 1058455	17-07-79
		CH-A- 596292	15-03-78
		DE-A, B, C 2421332	02-10-75
		GB-A- 1497118	05-01-78
		JP-A- 51098736	31-08-76
		LU-A- 72151	04-02-76
		NL-A- 7503719	01-10-75
		SE-B- 418752	22-06-81
		SE-A- 7503272	30-09-75

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 89/00371

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 C 09 K 21/00														
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff⁷ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;">C 09 K; C 09 D</td> </tr> </table> Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	C 09 K; C 09 D								
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole													
Int. Cl. 4	C 09 K; C 09 D													
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">WO, A, 88/02019 (DIXON) 24. März 1988, siehe Ansprüche 1,6,12,13; Seite 2, Zeilen 25-27; Seite 5, Zeilen 14,15</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,2,3,5,6,8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">siehe Ansprüche 1,16; Seite 4, Zeile 27 --</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,3-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2265838 (CHEMIE LINZ) 24. Oktober 1975, siehe Ansprüche 1,3,11 ----</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,3-8</td> </tr> </tbody> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	X	WO, A, 88/02019 (DIXON) 24. März 1988, siehe Ansprüche 1,6,12,13; Seite 2, Zeilen 25-27; Seite 5, Zeilen 14,15	1,2,3,5,6,8	Y	siehe Ansprüche 1,16; Seite 4, Zeile 27 --	1,3-8	Y	FR, A, 2265838 (CHEMIE LINZ) 24. Oktober 1975, siehe Ansprüche 1,3,11 ----	1,3-8
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³												
X	WO, A, 88/02019 (DIXON) 24. März 1988, siehe Ansprüche 1,6,12,13; Seite 2, Zeilen 25-27; Seite 5, Zeilen 14,15	1,2,3,5,6,8												
Y	siehe Ansprüche 1,16; Seite 4, Zeile 27 --	1,3-8												
Y	FR, A, 2265838 (CHEMIE LINZ) 24. Oktober 1975, siehe Ansprüche 1,3,11 ----	1,3-8												
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist														
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Juni 1989 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12 JUL 1989 </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt </td> <td style="padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Juni 1989	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12 JUL 1989	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN								
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Juni 1989	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12 JUL 1989													
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN													

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8900371

SA 27793

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 23/06/89

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A- 8802019	24-03-88	AU-A- 7913287	07-04-88
FR-A- 2265838	24-10-75	AT-A, B 330320	25-06-76
		BE-A- 827342	29-09-75
		CA-A- 1058455	17-07-79
		CH-A- 596292	15-03-78
		DE-A, B, C 2421332	02-10-75
		GB-A- 1497118	05-01-78
		JP-A- 51098736	31-08-76
		LU-A- 72151	04-02-76
		NL-A- 7503719	01-10-75
		SE-B- 418752	22-06-81
		SE-A- 7503272	30-09-75

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82