



(19) österreichisches
patentamt

(10) **AT 501 078 B1** 2006-06-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1639/2004 (51) Int. Cl.⁸: **C09K 21/04** (2006.01)
C09K 21/06 (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2004-10-01
(43) Veröffentlicht am: 2006-06-15

(73) Patentanmelder:
INTUMEX GMBH
A-4021 LINZ (AT)

(54) **INTUMESZIERENDE, FLEXIBLE UND UMWELTRESISTENTE BRANDSCHUTZSTREIFEN**

(57) Intumeszierende, flexible Brandschutzstreifen, die aus einem flexiblen, wasserunlöslichen Thermoplasten, V-Graphit und rotem Phosphor, in Kombination mit Borphosphat und/oder Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder Maleinsäureanhydrid-pfropfpolyolefinen oder Polyisocyanaten als Haftvermittler bestehen.

AT 501 078 B1 2006-06-15

Die Erfindung betrifft intumeszierende, flexible und umweltresistente Streifen auf Basis von Vermikular-Graphit, die aus wasserunlöslichen Komponenten bestehen und im Brandschutz eingesetzt werden.

5 Flexible Bändchen, die unter Feuereinwirkung aufschäumen und eine Heißgasdichtung bilden, sind bekannt. Sie werden, wie etwa in US 6,207,085 beschrieben, aus thermoplastischen Dispersionen mit Glasatemperatur kleiner -40°C , Blähgraphit, einem Flammhemmer, vorzugsweise ein Alkyldiaminphosphat, und gegebenenfalls Füllstoffen hergestellt.

10 Gegenstand von EP 0 408 098 sind flexible Bändchen, die nach der Papiertechnologie hergestellt werden und die aus Graphit, einem organischen Bindemittel, Mineralfasern und Ton bestehen.

15 EP 0 302 987 beschreibt thermoplastische Feuerschutzstreifen, die aus Blähgraphit, einem bei 150°C oder weniger thermoplastisch verarbeitbarem Polymeren und einer Mischung, enthaltend mindestens zwei Komponenten aus der Gruppe der Phosphate, der Polyamide und der mehrwertigen Alkohole, durch Extrusion hergestellt werden.

20 Ungelöst trotz massiver Anstrengungen sind die lockere Struktur des expandierten Graphits, seine Gasdurchlässigkeit und seine hohe Wärmeleitfähigkeit, sowie seine Brennbarkeit. Diese Mängel sollen durch die Zugabe von Flammhemmern gemildert oder beseitigt werden. Allerdings verursacht der Einsatz solcher Flammhemmer aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit neue Probleme. Die Flammhemmer werden herausgelöst oder ausgewaschen, so dass ihre Wirksamkeit mit der Zeit abnimmt. Die gelösten Flammhemmer verursachen bei Anwendungen auf 25 Stahl Korrosion und bei rostfreien Materialien hinterlassen sie ungewünschte Verfärbungen oder andere Spuren. Ein anderes ungelöstes Problem ergibt sich bei der Ausrüstung dieser Streifen mit Selbstklebefolien aus Polyacrylat- oder Kautschuk-Klebstoffen. Wegen der Unverträglichkeit der Kunststoffe sind die Adhäsionskräfte zwischen unterschiedlichen Polymeren, wie sie bei Streifen aus Polyolefinen und Klebstoffen aus Polyacrylaten oder Polyisoprenen vorliegen, sehr gering. Trotzdem wird eine feste Klebeverbindung gewünscht, um zeitaufwendige 30 mechanische Befestigungen zu vermeiden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach neue flexible Brandschutzstreifen zu finden, die gegen Umwelteinflüsse resistent sind, eine kraftbündige Verbindung mit dem Klebstoff eingehen und eine gegenüber dem Stand der Technik erhöhte Brandwiderstandszeit aufweisen. 35

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch die Verwendung von wasserunlöslichen, flexiblen Thermoplasten und rotem Phosphor als Flammhemmern in Kombination mit V-Graphit und 40 in Kombination mit Borphosphat und/oder mit einem Haftvermittler auf Basis von Methacrylsäure-, Acrylsäure- oder Maleinsäureanhydrid-propfpolymeren für Polyolefine/EVA und mit einem Haftvermittler auf Basis von Polyisocyanaten für PVC gelöst werden.

45 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach intumeszierende, flexible Brandschutzstreifen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus einem flexiblen, wasserunlöslichen Thermoplasten, V-Graphit und rotem Phosphor, in Kombination mit Borphosphat und/oder mit einem Haftvermittler aus Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder Maleinsäureanhydrid-pfropfpolyolefinen oder aus Polyisocyanaten bestehen.

50 Die erfindungsgemäßen Streifen setzen sich aus mindestens vier Bestandteilen, einem Thermoplasten, V-Graphit, rotem Phosphor und Borphosphat und/oder einem Haftvermittler zusammen.

Der Anteil an V-Graphit beträgt dabei 10 bis 55 Gew.%, bevorzugt 15 bis 45 Gew.%.

Als flexible, wasserunlösliche Thermoplasten eignen sich PVC, thermoplastische Polyolefine, wie Polyethylen, Ethylenvinylacetate, u.s.w., SBR-Kautschuke, Polyvinylacetat (Pvac), Polyetherblockamide (Pebax®), Styrolbutadienblockpolymere (Kraton®, Cariflex®, Santopren®), Polyethylenacrylsäureestercopolymere (Lotryl®), und andere Kautschuke.

5

Der Anteil an Thermoplast in der erfindungsgemäßen Mischung liegt, in Abhängigkeit vom gewählten Thermoplasten, bei 10 bis 50 Gew.%, bevorzugt bei 15 bis 45 Gew.%.

Als Flammhemmer wird erfindungsgemäß roter Phosphor eingesetzt.

10

Gegebenenfalls wird der rote Phosphor in Kombination mit Borphosphat und einem oder mehreren weiteren Flammhemmern mit einer Wasserlöslichkeit unter 0,5% bei Raumtemperatur eingesetzt.

15

Als Flammhemmern mit einer Wasserlöslichkeit unter 0,5% bei Raumtemperatur eignen sich für die erfindungsgemäße Zusammensetzung neben Borphosphat Metalloxide oder -hydroxide und/oder Amidverbindungen aus der Gruppe Melamin, Melamincyanurat, Melaminphosphat, Melaminpolyphosphat Cyanursäure und Dicyandiamidcyanurat.

20

Geeignete Metalloxide und -hydroxide sind beispielsweise Titandioxid, Magnesiumhydroxid oder -oxid, Aluminiumhydroxid oder -oxid, Siliziumdioxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, Manganoxid, Eisenoxide und andere wasserunlösliche Metalloxide bzw. -hydroxide.

Der Anteil der einzelnen Flammhemmer liegt bei 5 bis 30 Gew.%.

25

In Summe liegt der Anteil an eingesetzten Flammhemmern bevorzugt bei 15 bis 50 Gew.% und besonders bevorzugt bei 20 bis 45 Gew.%.

30

Gegebenenfalls wird als weitere Komponente oder anstelle von Borphosphat ein Haftvermittler aus Polyisocyanaten für PVC und solche auf Basis von Methacrylsäure, Acrylsäure- oder Maleinsäureanhydrid-pfropfpolyolefine als Haftvermittler für Polyolefine zwischen der Selbstklebeausrüstung und der Wirksubstanz in Mengen von 1 - 10 Gew%, bevorzugt von 1 - 5 Gew.%, eingesetzt. Die Zugabe erhöht zudem die Schälfestigkeit nach DIN 53278 bei Raumtemperatur um das Dreifache und bei 50°C um das Zehnfache.

35

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Streifen kann, in Abhängigkeit von den eingesetzten Thermoplasten, durch Extrusion, im Kalanderverfahren oder mittels der Streich- und Trocknungstechnik erfolgen.

40

So werden beispielsweise Mischungen, die PVC, thermoplastische Polyolefine, wie Ethylenvinylacetat oder SBR enthalten, bevorzugt mittels Extrusion in einem Extruder, oder im Kalanderverfahren im Pflugscharmischer, Ko-kneiter, Mühle und Kalanders zu den erfindungsgemäßen Streifen verarbeitet.

45

SBR-Kautschuke, Pvac und Polychloroprene beispielsweise, werden bevorzugt als wässrige Dispersionen mittels der Streich- und Trocknungstechnik verarbeitet.

50

Die erfindungsgemäßen Streifen werden in Form von Platten hergestellt, die anschließend auf die erforderlichen Maße geschnitten werden oder als maßgerechte Bänder hergestellt, die bevorzugt eine Breite von 10 bis 60 mm und eine Höhe von 1 bis 10 mm aufweisen.

Besonders bevorzugte Maße ergeben sich aus der Anwendung in Brandschutztüren mit Höhen von 1 - 2 mm und Breiten von 10 - 40 mm und jener in Rohrmanschetten mit Abmessungen von Höhen von 5 - 10 mm und Breiten zwischen 60 und 30 mm.

55

Durch die erfindungsgemäße Verwendung von rotem Phosphor in Kombination mit Borphosphat und/oder einem Haftvermittler wird sowohl die Festigkeit des expandierten Graphits, seine Gasdurchlässigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Brennbarkeit günstig beeinflusst.

- 5 Die erfindungsgemäßen Streifen zeichnen sich zudem durch einen im Vergleich zum Stand der Technik erhöhten Brandwiderstandszeiten in Türen, Fenstern, Rohrmanschetten und Fugen aus.

10 Versuche zeigen, dass nach allen Herstellmethoden (Extrusion, Kalandrieren und Streich- und Trockentechnik) Streifen erhalten werden, die einen im Vergleich zur Technik höheren Glührückstand bei 800°C aufweisen. Werden diese Streifen einem Brandtest nach der Einheitstemperaturkurve unterworfen, indem gleichschwere Streifen zum Verschluss einer Fuge herangezogen werden, so ist bei den erfindungsgemäßen Streifen die Zeitspanne, bis 300°C an der Kaltseite erreicht werden, immer größer.

15 *Beispiel 1-10 und Vergleichsbeispiel V1, V2:*

20 Auf einem Zweischneckenextruder der Fa. Leistritz wurden folgende Mischungen der Tab.1 zu 20x2mm Streifen verarbeitet. Die mittlere Extrusionstemperatur betrug 150°C, der Ausstoß lag bei 10 kg/h.

Der erhöhte Brandwiderstand der erfindungsgemäß hergestellten Streifen wurde durch den erhöhten Glührückstand bei 800°C/15 min in Tab.2 gemessen.

25 Abkürzungen für verwendete Einsatzstoffe:

Ethylvinylacetat.....Evatane 28-15 der Fa. ATOFINA
SBR- Kautschuk.....Heyplast SK 50 Z der Fa. Tiefenbacher
EBa Ethylenacrylsäureestercopolymere....Lotryl 35 Ba 40 der Fa. ATOFINA
30 XTA-1.....Propfpolymer aus MSA auf Polypropylen

In den Vergleichsversuchen wurden Flammhemmer gemäß dem Stand der Technik eingesetzt:

V1.....Ethyldiaminphosphat (EDAP)
35 V2.....Ammoniumdihydrogenphosphat (ADHP)

Tab. 1

Einsatzstoffe	Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	V1	V2
40 EVA	30	30	30	30	30							30	40
SBR							30	30					
EBa									30	30	30		
V- Graphit	20	30	30	20	15	35	28	30	42	35	35	35	
Prot	20	15	25	15	15	15	15	15	10	20			
45 XTA-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
TiO ₂	25	20	10						20	13	10		
MgO				30									
Al ₂ O ₃					25								
50 SiO ₂							15	22					
ADHP													25
EDAP												35	

Tab 2: Feuerwiderstand

Glührückstand %

800°C/15min 52 48 50 52 48 53 51 50 52 50 29 31

Fugentemp. 300°C

Min 170 160 165 170 168 165 160 155 158 160 155 140

Beispiel 11-20 und V3+V4:

Es wurden intumeszierende Streifen nach der Streich- und Trocknungstechnik hergestellt. Bindemittel waren in diesem Fall wässrige Dispersionen. Die Mischungen der Tab. 3 wurden auf ein Glasgewebe in Dicken von 2-4mm aufgerakelt und in einem Trocknungskanal bei 170°C getrocknet. Die Fahrgeschwindigkeit betrug 3m/min und war so bemessen, dass die Bahn den Tunnel trocken verließ. Anschließend konnten aus den Bahnen Streifen unterschiedlichster Breiten geschnitten werden.

Abkürzungen für verwendeten Einsatzstoffe:

SBR.....Styrol-Butadien-Kautschuk Baystal S 44R fest Fa. Polymer Latex;
Pvac.....Polyvinylacetat fest, Airflex EF 41, Fa. Air Products

Additive sind Dispergatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren u.a.m,

In den Vergleichsversuchen wurden Flammhemmer gemäß dem Stand der Technik eingesetzt:

V1, V2.....Ethylendiaminphosphat (EDAP)

Tab. 3

Einsatzstoffe	Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	V1	V2
SBR (fest)							20	20	20	20	20	20	
PVac (fest)		20	20	20	20	20							20
V-Graphit		30	40	40	35	44	30	40	30	35	44	44	44
Phosphor rot		20	15	25	20	15	25	20	20	20	18		
TiO ₂		25	20	10			20	15	25		13		
Al ₂ O ₃					20					20			
MgO						16							
EDAP												31	31
Additive		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Tab. 4

Feuerwiderstand

Glührückstand%

800°C/15min 48 50 52 53 44 48 50 52 51 44 28 30

Fugentemp 300°C

Min 160 165 163 165 170 165 168 170 165 168 155 158

Beispiel 21:

Tab. 6

Einsatzstoffe	Nr.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	V1	V2
ADHP													24
Desmodur RF									5	5			

Tab 7: Feuerwiderstand

Glührückstand %

800°C/15min

Fugentemp. 300°C

Min

52	48	50	52	48	53	52	50	52	50	29	30
170	160	165	170	168	165	160	155	158	160	155	140

Beispiel 31-41 und V7+V8:

Es wurden intumeszierende Streifen nach der Streich- und Trocknungstechnik hergestellt. Bindemittel waren in diesem Fall wässrige Dispersionen. Die Mischungen der Tab. 8 wurden auf ein Glasgewebe in Dicken von 2-4mm aufgerakelt und in einem Trocknungskanal bei 170°C getrocknet. Die Fahrgeschwindigkeit betrug 3m/min und war so bemessen, dass die Bahn den Tunnel trocken verließ. Anschließend konnten aus den Bahnen Bänder unterschiedlichster Breiten geschnitten werden.

Abkürzungen für verwendeten Einsatzstoffe:

SBR.....Styrol-Butadien-Kautschuk Baystal S 44R fest; Fa.Polymer Latex

Pvac.....Polyvinylacetat fest, Airflex EF 41, Fa. Air Products

In den Vergleichsversuchen wurden Flammhemmer gemäß dem Stand der Technik eingesetzt:

V1, V2.....Ethylendiaminphosphat (EDAP)

Tab. 8

Einsatzstoffe	Nr.	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	V1	V2
SBR (fest)							20	20	20	20	20	20	
PVac (fest)		20	20	20	17	20							20
V-Graphit		44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
Borphosphat		12	12	12	12		12	12	12	12			
Phosphor rot		12	12	12	12	18	12	12	12	12	18		
Melamin		12				18	12				18		
Melaminpolyphosphat			12					12					
Cyanursäure				12					12				
Melamincyanurat					12					12			
EDAP												36	36
XTA-1					3								

Tab. 9

Feuerwiderstand

Glührückstand%

5	800°C/15min	48	50	52	54	44	48	50	52	51	44	28	30
	Fugentemp 300°C												
	Min	160	165	163	165	170	165	168	170	165	168	155	158

10

Patentansprüche:

- 15 1. Intumeszierende, flexible Brandschutzstreifen *dadurch gekennzeichnet*, dass sie aus einem flexiblen, wasserunlöslichen Thermoplasten, V-Graphit und rotem Phosphor, in Kombination mit Borphosphat und/oder einem Haftvermittler aus Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder Maleinsäureanhydrid-pfropfpolyolefinen oder aus Polyisocyanaten bestehen.
- 20 2. Brandschutzstreifen nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der rote Phosphor in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Flammhemmern aus der Gruppe der Metalloxide oder -hydroxide und/oder Amidverbindungen aus der Gruppe Melamin, Melamin-cyanurat, Melaminphosphat, Melaminpolyphosphat Cyanursäure und Dicyandiamidcyanurat eingesetzt wird.
- 25 3. Brandschutzstreifen nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Anteil an V-Graphit 10 bis 55 Gew.% beträgt.
4. Brandschutzstreifen nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Thermoplaste PVC, Polyolefine, SBR-Kautschuke, Polyvinylacetat, Polyetherblockamide, Styrolbutadienblockpolymere oder Polyethylenacrylsäureestercopolymere eingesetzt werden.
- 30 5. Brandschutzstreifen nach Anspruch 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Thermoplaste PVC, Polyethylen, Ethylenvinylacetat, Ethylenacrylsäureester, Polyvinylacetat, SBR oder Polystyrolpolybutadienblockkopolymere eingesetzt werden.
- 35 6. Brandschutzstreifen nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Anteil an Thermoplast bei 10 bis 50 Gew.% liegt.
- 40 7. Brandschutzstreifen nach Anspruch 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Metalloxide und -hydroxide Titandioxid, Magnesiumhydroxid oder -oxid, Aluminiumhydroxid oder -oxid, Siliziumdioxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, Manganoxid, Eisenoxide eingesetzt werden.
8. Brandschutzstreifen nach Anspruch 1 und 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Anteil an Borphosphat und der einzelnen Flammhemmer bei 5 bis 30 Gew.% liegt und der Anteil an
- 45 eingesetzten Flammhemmern insgesamt bei 15 bis 50 Gew.% liegt.
9. Verwendung von Brandschutzstreifen gemäß Anspruch 1 oder 2 in Türen, Fenstern und Fugen und bei Rohrmanschetten.

50

Keine Zeichnung