

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
09. Februar 2023 (09.02.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/011799 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A62C 2/06 (2006.01) C09D 5/18 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) C09K 21/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/067499

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2022 (27.06.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21189015.7 02. August 2021 (02.08.2021) EP

(71) Anmelder: RÖHM GMBH [DE/DE]; Deutsche-Telekom-Allee 9, 64295 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: KELLER, Bruno; Kleine Hohl 5, 55263 Wackernheim (DE).

(74) Anwalt: RÖHM PATENT ASSOCIATION; Deutsche-Telekom-Allee 9, 64295 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: IMPROVED RESIN SYSTEM FOR FOAMING FIRE PROTECTION COATINGS

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES HARZSYSTEM FÜR AUFSCHÄUMENDE FEUERSCHUTZBESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to a novel reaction resin system for an intumescent coating and to a process for producing this resin system. Intumescent coatings are used, in particular, in fire control for metallic components, such as steel girders in building construction. In the event of fire, these coatings are reactively foamed, forming a fire-resistant insulating layer with low thermal conductivity around the metal girder and delaying a premature, thermally induced failure of this component by the insulation thus formed. The present invention relates, in particular, to methacrylate-based resin systems that are produced using a novel process in which a first monomer fraction is polymerized to a maximum degree of 95% and is subsequently diluted with a second monomer mixture. The glass transition temperature of the polymeric component in the composition thus formed is particularly low in comparison to that in prior art. Moreover, the organic acids integrated into the resin system have a surprisingly synergistic action with the filler system. The resin systems thus produced are particularly efficient in the temperature-induced foaming due to their fine-pored and closed-pored foam structure.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Reaktionsharzsystem zur Intumeszenz-Beschichtung und ein Verfahren zur Herstellung dieses Harzsystems. Intumeszenz-Beschichtungen werden insbesondere zum Brandschutz von metallischen Bauteilen, wie Stahlträgern im Hochbau eingesetzt. Dabei werden diese Beschichtungen in einem Brandfall reaktiv aufgeschäumt und bilden so eine feuerfeste Isolierschicht mit geringer Wärmeleitfähigkeit auf dem Metallträger und verzögert durch die damit entstehende Isolierung ein frühzeitiges, thermisch induziertes Versagen dieses Bauteils. Die vorliegende Erfindung betrifft dabei insbesondere Methacrylat-basierte Harzsysteme, die mittels eines neuartigen Verfahrens, bei dem ein erster Monomeranteil bis zu einem maximalen Grad von 95 Gew.% polymerisiert und anschließend mit einer zweiten Monomermischung verdünnt wird, hergestellt werden. Dabei ist die Glasübergangstemperatur der polymeren Komponente der dabei gebildeten Zusammensetzung im Vergleich zum Stand der Technik besonders niedrig. Darüber hinaus wirken die im Harzsystem eingebauten organischen Säuren überraschend synergistisch mit dem Füllstoffsystem. Die so hergestellten Harzsysteme erweisen sich als besonders effizient beim temperaturinduzierten Aufschäumen durch ihre feinporige und geschlossenporige Schaumstruktur.

WO 2023/011799 A1

Verbessertes Harzsystem für aufschäumende Feuerschutzbeschichtungen

5

Gebiet der Erfindung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Reaktionsharzsystem zur Intumeszenz-Beschichtung und ein Verfahren zur Herstellung dieses Harzsystems. Intumeszenz-
- 10 Beschichtungen werden insbesondere zum Brandschutz von metallischen Bauteilen, wie Stahlträgern im Hochbau eingesetzt. Dabei werden diese Beschichtungen in einem Brandfall reaktiv aufgeschäumt und bilden so eine feuerfeste Isolierschicht mit geringer Wärmeleitfähigkeit auf dem Metallträger und verzögert durch die damit entstehende Isolierung ein frühzeitiges, thermisch induziertes Versagen dieses Bauteils.
- 15 Die vorliegende Erfindung betrifft dabei insbesondere Methacrylat-basierte Harzsysteme, die mittels eines neuartigen Verfahrens, bei dem eine erste Monomermischung bis zu einem maximalen Grad von 95 Gew% polymerisiert und anschließend mit einer zweiten Monomermischung verdünnt wird, hergestellt werden. Dabei ist die Glasübergangstemperatur der polymeren Komponente der dabei gebildeten Zusammensetzung im Vergleich zum Stand der
- 20 Technik besonders niedrig. Darüber hinaus wirken die im Harzsystem eingebauten organischen Säuren überraschend synergistisch mit dem Füllstoffsystem. Die so hergestellten Harzsysteme erweisen sich als besonders effizient beim temperaturinduzierten Aufschäumen durch ihre feinporige und geschlossenporige Schaumstruktur.

25

Stand der Technik

- Eine erste Generation der Intumeszenz-Beschichtungssysteme basierte auf hochmolekularen thermoplastischen Harzen auf Basis von Acrylaten, Methacrylaten und/oder Vinylmonomeren und
- 30 benötigen einen großen Lösemittel- oder Wasseranteil zur Aufbringung auf die entsprechende Metalloberfläche mit entsprechend langen Trocknungszeiten.
- Üblicherweise werden solche Intumeszenz-Beschichtung on-site während der Konstruktionsphase aufgetragen. Bevorzugt werden jedoch off-site Auftragungen vor der Anlieferung an die Baustelle, da diese unter kontrollierten Bedingungen erfolgen können. Bei einer langsamen Trocknung ergibt
- 35 sich aber eine ineffiziente Bearbeitungsdauer, zumal die Beschichtung nacheinander von verschiedenen Seiten erfolgen muss, um vollständig zu sein.

Die CN 112 029 367 A beschreibt beispielsweise ein Intumeszenzsystem in Form einer Emulsion, die Kern-Schale-Partikel in Wasser enthält. Der Kern der Kern-Schale-Partikel ist vernetzt.

40

Die CN 111 995 919 A offenbart ebenso wie die CA 3 028 431 Emulsionen von Acrylpolymeren als ultradünne Intumeszenz-Beschichtungen. Die Acrylpolymeren liegen als Kern-Schale-Partikel vor, wobei der Kern vernetzt ist.

- 5 JP 2003 171 579 betrifft eine Mischung aus einer unpolymersierten (Meth)acryl-Monomermischung und einem (Meth)acryl-Polymer. Die Mischung kann als Intumeszenz-Beschichtung verwendet werden. Ein Abbruch der Polymerisation bei einem bestimmten Polymerisationsgrad ist nicht offenbart.

- 10 Die DE 196 30 063 betrifft Innenausbauteile für Schienenfahrzeugteile. Intumeszenz-Beschichtungen werden nicht offenbart.

Epoxybasierte Intumeszenz-Beschichtungen werden vorzugsweise in der off-shore Industrie verwendet. Sie zeichnen sich durch gute Alterungsbeständigkeit und relativ kurze

- 15 Trocknungszeiten aus. Polyurethan-Systeme wurden intensiv untersucht. Sie zeichnen sich ebenfalls durch eine relativ kurze Trocknungszeit und eine gute Wasserbeständigkeit aus. Allerdings fielen hier die Feuer tests negativ aus, da die Beschichtung keine gute Haftung auf Stahl aufweist. Details dazu können in Development of alternative technologies for off-site applied intumescent, Longdon, P. J., European Commission, [Report] EUR (2005), EUR 21216, 1-141
20 nachgelesen werden.

Eine weitere Generation von Intumeszenz-Beschichtungen basiert auf (Meth)acrylat-Reaktionsharzen. Der Auftrag dieser hat den großen Vorteil, dass hier keine Lösungsmittel benötigt werden, sondern das Hartz nach der Applikation im Vergleich zu den zuvor beschriebenen
25 Systemen relativ schnell aushärtet. So erhält man nicht nur eine schnellere Verarbeitung, sondern insbesondere auch einen geringeren Anteil an verbleibenden flüchtigen Bestandteilen in der aufgetragenen Beschichtung. Solche Intumeszenz-Beschichtungssysteme sind erstmals in EP 1 636 318 offenbart.

- 30 Eine weitere Verbesserung der (Meth)acrylat-basierten Systeme ist daraufhin beispielsweise in EP 2 171 004 beschrieben. Dieses zeichnet sich durch einen besonders hohen Anteil an Säuregruppen zur Verbesserung der Metallhaftung aus. In EP 2 171 005 ist eine Weiterentwicklung zu einem solchen System offenbart. Diese zeichnet sich insbesondere durch Copolymerisation von di-Säuren oder copolymerisierbaren Säuren mit Spacergruppe aus. Dadurch
35 kann die Metallhaftung zusätzlich verbessert werden.

Allen diesen Systemen unterliegen jedoch weiter einem Verbesserungsbedarf. So sind die Freiheitsgrade hinsichtlich der Formulierbarkeit stark eingeschränkt. Auch können ausschließlich relativ dicke Schichten aufgetragen werden. In der Kombination ergibt sich aus diesen Nachteilen

z.B. auch, dass die Schaumhöhe im Bedarfs-, bzw. Brandfall nur in einem geringem Maß voreinstellen kann.

Darüber hinaus ergeben sich auch Nachteile aus dem relativ komplexen Herstellungsverfahren der Harze. Alle ansonsten sehr vorteilhaften, im Stand der Technik beschriebenen (Meth)acrylat-

- 5 Systemen ist gemein, dass hier das im Harz enthaltene feste, thermoplastische Polymer erst diskret hergestellt, dann in den Monomerkomponenten aufgelöst und mit Additiven vorformuliert werden und schließlich kurz vor der Applikation als 2K-System schlussformuliert wird. Diese Prozesskette ist relativ aufwendig und es besteht ein großes Interesse an einer Vereinfachung.

- 10 In der WO 2021/180488 wird erstmalig die Herstellung eines Methacrylat-basierten Reaktionsharzes für Intumeszenzbeschichtungen in einem Sirupverfahren beschrieben. Dabei wird eine Monomermischung bis zu einem Polymerisationsgrad von 70% polymerisiert und anschließend die Polymerisation abgebrochen. Die Zusammensetzung ist dabei grundsätzlich den bereits bekannten Reaktionsharzen, die durch Lösen eines Suspensionspolymers oder Granulats
- 15 in einer Monomermischung erhalten werden ähnlich. Unterscheidungen ergeben sich vor allem durch die Art der Polymerketten.

Aufgabe

20

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein deutlich vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylat-basierten Intumeszenz-Beschichtungen bereitzustellen.

Insbesondere bestand dabei der Bedarf an einem vereinfachten Herstellverfahren, bei dem mindestens ein Isolations- oder Formulierungsschritt gegenüber den im Stand der Technik

- 25 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylat-basierten Intumeszenz-Beschichtungen eingespart werden kann.

Weiterhin bestand die Aufgaben, eine neuartige Formulierung zur 2K-Intumeszenz-Beschichtung zur Verfügung zu stellen, die neben einer sehr guten Metallhaftung und einer einfachen

- 30 Verarbeitbarkeit, zusätzlich größere Freiheiten bezüglich der Additiverung und der Einstellung einer späteren Schäumungskontrolle, insbesondere in Hinblick auf die Voreinstellung späterer Schaumhöhen und Schaumqualität, wie z.B. ein besonders hoher Anteil an geschlossen-porigem Schaum, zulässt.

- 35 Weitere nicht explizit aufgeführte Aufgaben können sich im Folgenden aus der Beschreibung oder den Beispielen, sowie aus dem Gesamtzusammenhang der Erfindung ergeben.

Lösung

Gelöst werden die Aufgaben durch die Bereitstellung eines neuartigen Verfahrens zur Herstellung von Reaktionsharzen für Intumeszenz-Beschichtungen. Bei diesem Verfahren wird zunächst eine erste Monomermischung, enthaltend mindestens ein säurefunktionelles Monomer, bis zu einem Polymerisationsgrad von 70 Gew.% bis 95 Gew.% polymerisiert. Daraufhin, bei Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrads, wird die Polymerisation abgebrochen. Das dabei gebildete Polymer weist erfindungsgemäß eine gemäß Fox-Gleichung berechnete Glasübergangstemperatur von kleiner 23 °C auf, welche deutlich geringer ist, als für entsprechende Harze im Stand der Technik beschrieben. Weiterhin ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass nach Abbruch der Polymerisation die 70 bis 95 Gew.% Polymer enthaltende Mischung mit einer zweiten Monomermischung, die sich von der ersten Monomermischung unterscheidet, verdünnt wird.

Im Stand der Technik beschriebene aufschäumende Feuerschutzbeschichtungen bestehen u.a. aus Mehrkomponenten Systemen, die aus thermoplastischen Polymeren gelöst in Monomeren grundformuliert sind. Die vorliegende Erfindung zeigt dagegen, dass auch flüssige Polymere, d.h. Polymere mit einer Glasübergangstemperatur, die bei einer Raumtemperatur unterhalb von 23°C ungelöst flüssig wären, für die Anwendung geeignet sind. Darüber hinaus dienen polymerisierte Säurekomponenten, wie u.a. 2-Carboxy-ethylacrylat zur Haftungsverbesserung auf dem Untergrund und zusätzlich hinzuformulierte Säurekomponenten, wie u.a. Acrylsäure oder Methacrylsäure, zu einer überraschenden Schaumhöhensteuerung in der finalen Anwendung als Feuerschutzanstrich.

Die Fox-Gleichung ist eine recht simple, jedoch zu realitätsnahen Ergebnissen führende Methode zur Berechnung von Glasübergangstemperaturen von homogenen (d.h. mit statistisch verteilten Wiederholungseinheiten) Copolymeren, die sich insbesondere für (Meth)acrylatcopolymere (optional mit Styrol) bewährt hat. Die Schreibweise (Meth)acrylat umfasst dabei Co-Acrylate, Co-Methacrylate sowie Copolymere, enthaltend Acrylate und Methacrylate. Für zwei Monomere lautet die Fox-Gleichung dabei wie folgt, wobei diese entsprechend auch auf eine Vielzahl verschiedener Comonomere erweitert werden kann:

$$T_g = T_{g1} (x_1) + T_{g2} (x_2) \dots + T_{gy} (x_y)$$

Dabei sind

T_g : Die ermittelte theoretische Glasübergangstemperatur des Copolymers

T_{gy} : Die Glasübergangstemperatur eines Homopolymers des Monomers y

x_y : Der Massenanteil des Monomers y in der Monomermischung bzw. der Wiederholungseinheiten im Polymer

Erfindungsgemäß betreffen die Angaben sämtlicher Glasübergangstemperaturen Polymere, die freiradikalisch bei dafür üblichen Polymerisationstemperaturen zwischen 40 und 120 °C hergestellt wurden. Exotische Polymere, die bei deutlich tieferen Temperaturen mittels z.B. einer anionischen Polymerisation oder die stereoselektiv mittels einer GTP hergestellt wurden, spielen erfindungsgemäß keine Rolle. Für diese Polymere ist die Fox-Gleichung aufgrund stark abweichender Taktizitäten in gewählter Form auch nicht anwendbar. Die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere, die mittels freiradikalischer Polymerisation hergestellt wurden, sind literaturbekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer Monomermischung üblicherweise eine Monomermischung verstanden, die frei von Lösungsmittel ist. Insbesondere enthält eine Monomermischung im Sinne der vorliegenden Erfindung kein Wasser. Bevorzugt ist eine Monomermischung daher eine Mischung, die aus Monomeren besteht. Diese Ausführungen und Bevorzugungen gelten unabhängig voneinander sowohl für die erste Monomermischung als auch für die zweite Monomermischung.

Bevorzugt besteht die erste Monomermischung zu mindestens 90 Gew.% aus Acrylaten und/oder Methacrylaten, bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten Monomermischung. Dabei handelt es sich genauso bevorzugt bei dem säurefunktionellen Monomer in der ersten Monomermischung um Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und/oder 2-Carboxy-ethylacrylat, bevorzugt um Methacrylsäure und/oder 2-Carboxy-ethylacrylat. Weiterhin enthält die erste Monomermischung bevorzugt neben dem säurefunktionellen Monomer als weitere Monomere Methyl(meth)acrylat (MMA), n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und/oder Styrol. Besonders bevorzugt besteht die erste Monomermischung zu mindestens 95 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten Monomermischung, ganz besonders bevorzugt ausschließlich aus den hier genannten Monomeren.

Ganz besonders bevorzugt enthält die Monomermischung dabei 20 bis 45 Gew.%, besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.% eines Methacrylats, wie insbesondere Ethylhexylmethacrylat. Bevorzugt werden bis zu 10 Gew.% des oder der säurefunktionellen Monomere in der Monomermischung eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten Monomermischung.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthält die erste Monomermischung kein Styrol. Die erste Monomermischung ist also bevorzugt frei von Styrol.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die erste Monomermischung als Acrylat und/oder Methacrylat keinen Vernetzer enthält. Insbesondere bevorzugt enthält die erste Monomermischung keinen Vernetzer.

Unter einem „Vernetzer“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Monomer verstanden, das zwei oder mehr funktionelle Gruppen umfasst, die bei der erfindungsgemäßen Polymerisation, insbesondere bei einer radikalischen Polymerisation, polymerisieren können.

5

Bevorzugt beträgt der Polymerisationsgrad beim Abbruch der Polymerisation zwischen 85 und 95 Gew.%. Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäß aus der ersten Monomermischung gebildete Polymer zwischen 1 und 10 Gew.%, bevorzugt zwischen 2,5 und 5 Gew.%

Wiederholungseinheiten des säurefunktionellen Monomers auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des gebildeten Polymers. Weiterhin bevorzugt hat das gebildete Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w zwischen 10.000 und 200.000 g/mol, bevorzugt zwischen 20.000 und 150.000 g/mol und besonders bevorzugt zwischen 30.000 und 100.000 g/mol und weist eine Glasübergangstemperatur zwischen -20 °C und 20 °C, bevorzugt zwischen -5 und 15 °C auf.

15 Dabei beziehen sich auch diese Angaben der Glasübergangstemperatur auf einen mittels Fox-Gleichung voreingestellten Wert. Die am Ende real erhaltene Glasübergangstemperatur kann nach der Polymerisation, z.B. mittels DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie, beispielsweise gemäß ISO 11357-1 und insbesondere -2) bestimmt werden. Bei Verwendung der oben genannten Monomere weicht der dabei bestimmte Wert in der Regel nur minimal von dem mittels Fox-
20 Gleichung voreingestellten Wert ab. Bei Abweichung dieser Monomere kann es in sehr seltenen Fällen zu einer blockartigen Verteilung der Wiederholungseinheiten in der Kette kommen. Dabei kann in sehr seltenen Fällen die Blockbildung derart ausgeprägt sein, dass das Polymer zwei oder mehrere Glasübergangstemperaturen aufweist. Für diese sehr seltenen, nicht bevorzugten erfindungsgemäßen Fälle ist nicht mehr die Berechnung der Glasübergangstemperatur mittels Fox-
25 Gleichung maßgebend, sondern die Bestimmung der am stärksten ausgeprägten Glasübergangstemperatur gemäß zuvor genannter Norm ISO 11357-2.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht wird dabei mittels GPC gegen einen PMMA-Standard unter Einsatz von mindestens zwei geeigneten Säulen mit THF als Eluent durchgeführt.

30

Es hat sich überraschend als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das in dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete Polymer eine Glasübergangstemperatur unterhalb der umgebenden Raumtemperatur aufweist, also bei Raumtemperatur auch im isolierten Zustand flüssig wäre.

35

Insbesondere kann die Polymerisation diskontinuierlich in Batch-Fahrweise oder kontinuierlich im durchlaufenden Rührkessel mit anschließenden Strömungsrohr erfolgen. Der Abbruch der Reaktion kann dabei grundsätzlich unabhängig von der Fahrweise, jedoch auf diese jeweils angepasst durch Temperatursenkung, Zugabe eines Inhibitors und/oder einfach durch Verbrauch
40 des Initiators beendet werden.

Bevorzugt enthält die zweite Monomermischung 50 bis 90 Gew.%, besonders bevorzugt 75 bis 85 Gew.% Methyl(meth)acrylat (MMA), bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Monomermischung. Weiterhin bevorzugt besteht die zweite Monomermischung zu mindestens 90 Gew.% aus Acrylaten und/oder Methacrylaten und optional Styrol, bevorzugt aus MMA, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat und/oder Ethylhexyl(meth)acrylat, bis zu 5 Gew.% säurefunktionellen Monomere, bevorzugt um Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und/oder 2-Carboxy-ethylacrylat und optional zu höchstens 5 Gew.% Styrol, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Monomermischung.

10 In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die zweite Monomermischung 55 bis 80 Gew.%, besonders bevorzugt 60 bis 75 Gew.% Methacrylat, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Monomermischung wobei hier Methyl(meth)acrylat und n-Butyl(meth)acrylat beispielsweise in einem Verhältnis von ca. 80 zu 20 Gew.% bis 50 zu 50 Gew.% eingesetzt werden.

In einer Ausführungsform enthält die zweite Monomermischung im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-% säurefunktionelle Monomere, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Monomermischung.

20 Unter „säurefunktionellen Monomeren“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein säurefunktionelles Monomer, als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren säurefunktionellen Monomeren verstanden.

Weiterhin bevorzugt enthält die zweite Monomermischung kein Styrol. Die zweite Monomermischung ist daher bevorzugt frei von Styrol. Insbesondere bevorzugt ist das Reaktionsharz frei von Styrol.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die zweite Monomermischung keinen Vernetzer enthält. Insbesondere bevorzugt enthält das Reaktionsharz keinen Vernetzer. Für den Begriff „Vernetzer“ gelten die zuvor beschriebenen Ausführungen und Bevorzugungen.

Insbesondere bevorzugt wird die zweite Monomermischung derart gewählt, dass sie auspolymerisiert zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur gemäß Fox-Gleichung zwischen 50 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 60 und 90 °C führen würde. Es sei an dieser Stelle klargestellt, dass das aus vorwiegend diesen Monomeren der zweiten Monomermischung gebildete Polymer der fertigen Intumeszenzbeschichtung von der mittels Fox-Gleichung berechneten theoretischen Glasübergangstemperatur der zweiten Monomermischung in den allermeisten Fällen abweichen muss, da diese zweite Polymerisation bei der Aushärtung auf Basis einer Mischung aus der zweiten Monomermischung sowie bis zu 30 Gew.% der verbliebenen, sich

von der zweiten unterscheidenden ersten Monomermischung erfolgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsharzes.

Neben dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch eine neuartige Formulierung zur 2K-
5 Intumeszenz-Beschichtung Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Diese Formulierung ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass zu einem Zeitpunkt nach Mischen des 2K-Systems dieses 20 bis 40 Gew.% des mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Reaktionsharzes, 35 bis 60 Gew.% eines Treibmittels, 0,1 bis 2,5 Gew.% eines Peroxids und/oder Azoinitiators, bevorzugt nur Peroxide, wie zum Beispiel Benzoylperoxid, optional bis zu 2 Gew.%
10 eines Beschleunigers, optional 4,9 bis 15 Gew.% Additive und 5 bis 30 Gew.% Füllstoffe aufweist. Optional kann die Formulierung zusätzliche Pigmente aufweisen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des 2K-Systems.

Bei den Additiven kann es sich insbesondere um Netzmittel, Filmbildner, Entlüftungsreagenzien
15 und/oder Dispergierhilfsmittel handeln. Bei den optional eingesetzten Beschleunigern handelt es sich in der Regel um sekundäre Amine.

Bei den Füllstoffen kann es sich beispielsweise um Siliziumdioxid, Titandioxid, Quarz oder andere, vor allem thermisch stabile anorganische Verbindungen handeln. Anorganische Füllstoffe wie
20 Carbonate, die sich thermisch zersetzen können, dürfen nur in einem geringeren Maß eingesetzt werden, um ein unkontrolliertes zusätzliches Schäumen der Beschichtung im Brandfall zu vermeiden. Ein besonders bevorzugter Füllstoff ist Titandioxid.

Bezüglich der Treibmittel gibt es verschiedene Alternativen. In einer besonders bevorzugten
25 Alternative können Polyphosphate eingesetzt werden, die sich bei 190 bis 300 °C zu Phosphorsäure umsetzen. Zusätzlich enthält die Formulierung Pentaerythritol, welches darauf bei über 300 °C in Anwesenheit der Phosphorsäure unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid einen Kohlenstoffschaum bildet. Wasser und Kohlendioxid wirken dabei als Treibmittel. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Alternative ist dabei, dass die Polyphosphate, wie auch die
30 Phosphorsäure als zusätzliches Flammenschutzmittel wirken.

In einer zweiten Alternative wird Melamin als Grundstoff für das Treibmittel eingesetzt, welches bei über 350 °C zu Ammoniak, Stickstoff und Kohlendioxid zersetzt wird, welche alle drei dabei
wiederum als Treibmittel wirken.

35 Durch eine Kombination dieser beiden Alternativen als dritte, besonders bevorzugte Variante, lassen sich zusätzlich weitere Vorteile neben der Flammschutzwirkung realisieren. So kann der Schäumungsgrad feiner eingestellt werden. Auch kommt es zu einem stufenweisen Schäumen, was wiederum Vorteile bezüglich der Schaumstabilität bewirkt.

40

Besonders feinporige und geschlossenporige Schäume erhält man, wenn parallel zum erfindungsgemäßen Reaktionsharz überraschender Weise Polyphosphate und Melamin in einem Verhältnis zwischen 3 zu 1 und 1 zu 1, wie beispielsweise 2 zu 1 zumischt.

- 5 Der Initiator besteht in der Regel aus einem oder mehreren Peroxiden und/oder Azoinitiatoren, bevorzugt einem Peroxid. Er kann als Initiatorsystem zusammen mit einem Beschleuniger, in der Regel ein oder mehrere tertiäre Amine, insbesondere einem aromatischen tertiären Amin verwendet werden. Ein besonders geeignetes Beispiel für einen solchen Initiator ist di-Benzoylperoxid, welches z.B. auch als sichere, vorformulierte Paste eingesetzt werden kann, wobei die Hilfsstoffe dieser Paste, wie z.B. Paraffine, in den entsprechenden Konzentrationen in der Formulierung nicht stören.

Beispiele für die Beschleuniger sind insbesondere N,N-di-Alkyl-para-toluidine, wie beispielsweise N,N-bis-(2-Hydroxypropyl)-para-toluidin oder N,N-di-Methyl-para-toluidin oder N,N-di-Methylanilin.

- 15 Die Formulierung der eigentlichen Beschichtungszusammensetzung kann, wie folgt erfolgen: das Reaktionsharz wird mit den Treibmitteln, Additiven, optionalen Füllstoffen und weiteren optionalen Füllstoffen formuliert. Darauf erfolgt eine Aufteilung dieser Zwischenformulierungen in zwei z.B. gleichgroße Fraktionen. Eine dieser Fraktionen wird dann zusätzlich mit dem Beschleuniger vermischt. Diese beiden Fraktionen sind daraufhin für lange Zeit lagerstabil.

- 20 Vor der eigentlichen Applikation wird dann die Beschleuniger-freie Fraktion mit dem Initiator oder Initiatorgemisch versetzt. Nach längerer Lagerung oder Transport kann es vorher nötig sein, beide Fraktionen noch einmal aufzurühren, da sich z.B. Füllstoffe abgesetzt haben können. Nach dem Einrühren bzw. anderweitigen Einmischen des Initiators werden dann beide Fraktionen des 2K-Systems miteinander vermischt. Dabei wird die Polymerisation der monomeren Bestandteile des Reaktionsharzes gestartet und es beginnt die so genannte Topfzeit, innerhalb derer die Applikation auf dem Substrat, also z.B. einem Stahlträger, erfolgen muss. Bei modernen Applikationsvorrichtungen kann die Mischung der beiden Fraktionen des 2K-Systems auch in einer Mischkammer einer Applikationsdüse direkt vor dem mit Druck indiziertem Aufsprühen erfolgen.

- 30 Die Topfzeiten ergeben sich aus einer Kombination aus Art und Konzentration von Initiator und Beschleuniger, der Monomermischung und äußeren Einflussfaktoren, wie z.B. der Umgebungstemperatur. Diese Faktoren lassen sich für den Fachmann einfach abschätzen und einstellen. In der Regel wird mit mehrminütigen bis zu mehrstündigen Topfzeiten, die auch die 20 Stunden Marke überschreiten können, gearbeitet.

- Weiterhin ist ein Verfahren zur Intumeszenz-Beschichtung einer Metalloberfläche Gegenstand der vorliegenden Erfindung. In diesem Verfahren wird die zuvor beschriebene die Formulierung zur 2K-Intumeszenz-Beschichtung hergestellt, binnen 1 bis 20 Minuten auf die Metalloberfläche aufgetragen und dort innerhalb von 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen -5 und 30 °C,
- 40

- bevorzugt zwischen 0 und 30 °C ausgehärtet. Die bevorzugte Schichtdicke der nicht geschäumten Beschichtung beträgt dabei 1 bis 20 mm, besonders bevorzugt 1,5 bis 7,5 mm. Dies wäre dabei derart formuliert, dass die Beschichtung in einem Brandfall bevorzugt zu einer spezifischen Schichtdicke des Schaums von 5 bis 100 mm/mm Schichtdicke, bevorzugt 15 bis 50 mm/mm Schichtdicke führen würde.

Beispiele

10 Beispiel 1

Monomerzulaufverfahren:

- Die erste Monomermischung für den Polymeranteil, bestehend aus 23 Gew.% MMA, 33 Gew.% Ethylhexylmethacrylat, 36 Gew.% n-Butylmethacrylat und 8 Gew.% beta-CEA (2-Carboxy-ethylacrylat), wird bei Raumtemperatur mit 1 Gew.% Thioglykolsäure-2-ethylheylester und 0,6 Gew.% Di-(4-tert.-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat oder 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) für das Zielmolekulargewicht von ca. 60.000 g/mol gemischt. Ein 25 Gew%iger Anteil der ersten Monomermischung wird als Vorbatch unter Rühren auf 74 °C aufgeheizt, die Heizung abgestellt und bei 86 °C durch kontinuierliche Zugabe des 75 Gew% ausmachenden Anteils der ersten Monomermischung autotherm bei ca. 90 bis 149 °C polymerisiert. Nach ca. 30 bis 60 Minuten Dosierzeit ist der Prozess abgeschlossen. Der Ansatz wird nach der Nachreaktionszeit von ca. 45 Minuten mit der zweiten Monomermischung zur Verdünnung, bestehend aus 79 Gew.% Methylmethacrylat, 20 Gew.% Ethylhexylacrylat und 1 Gew.% Methacrylsäure im Verhältnis von 30 Gew.% Polymeranteil und 70 Gew.% Monomermischung zur Verdünnung versetzt, bis auf 30 °C gekühlt und mit 15 ppm (15 mg/kg) 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol (Topanol O) stabilisiert und mit 1,2 Gew.% Wachse (Tropfpunkt ca. 60 °C) und 1,9 Gew.% N,N-bis-(2-Hydroxypropyl)-para-toluidin formuliert.

- Die Viskosität wird über die Auslaufzeit 30 s DIN-Becher 4, entspricht 30 – 150 mPa*s bei 20 °C bestimmt. Der Zielpolymergehalt liegt bei ca. 30 bis 35 %. Das gebildete Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von ca. -5 °C und ist nicht vernetzt.

Beispiel 2

Initiatorzulaufverfahren

- Die erste Monomermischung für den Polymeranteil, bestehend aus 23 Gew.% MMA, 33 Gew.% Ethylhexylmethacrylat, 36 Gew.% n-Butylmethacrylat und 8 Gew.% beta-CEA (2-Carboxy-ethylacrylat), wird bei Raumtemperatur mit ca. 2 Gew.% Thioglykolsäure-2-ethylheylester gemischt. Die erste Monomermischung wird unter Rühren auf 74 °C aufgeheizt, die Heizung abgestellt und bei 86 °C durch kontinuierliche Zugabe des 0,6 Gew.% Di-(4-tert.-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat oder 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) als 10 Gew.%ige Lösung in n-Butylacetat für das Zielmolekulargewicht von ca. 60.000 g/mol autotherm bei ca. 90 bis 120 °C

polymerisiert. Nach ca. 60 bis 120 Minuten Dosierzeit ist der Prozess abgeschlossen. Der Ansatz wird nach der Nachreaktionszeit von ca. 45 Minuten mit der zweiten Monomermischung zur Verdünnung, bestehend aus 79 Gew.% Methylmethacrylat, 20 Gew.% Ethylhexylacrylat und 1 Gew.% Methacrylsäure im Verhältnis von 30 Gew.% Polymeranteil und 70 Gew.%

- 5 Monomermischung zur Verdünnung versetzt, bis auf 30 °C gekühlt und mit 15 ppm (15 mg/kg) 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol (Topanol O) stabilisiert und mit 1,2 Gew.% Wachse (Tropfpunkt ca. 60 °C) und 1,9 Gew.% N,N-bis-(2-Hydroxypropyl)-para-toluidin formuliert.

- 10 Die Viskosität wird über die Auslaufzeit 30 s DIN-Becher 4, entspricht 30 – 150 mPa*s bei 20 °C bestimmt. Der Zielpolymergehalt liegt bei ca. 30 bis 35 %. Das gebildete Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von ca. -5 °C und ist nicht vernetzt.

Vergleichsbeispiel 1:

- 15 DEGALAN® 1710 und DEGALAN® 1720 werden zu gleichen Teilen gemischt.

Härten der Harzsysteme:

2 Gew.% Benzoylperoxid auf Harzmischung

- 20 Vergleichsbeispiel 1:

Topfzeit: 18 min

Tmax: 85 °C nach 34 min Soll: 70 - 130 °C nach 15 - 40 min

Glasübergangstemperatur: 64 °C

- 25 Beispiel 1:

Topfzeit: 18 min

Tmax: 90 °C nach 42 Min Soll: 70 bis 130 °C nach 15 bis 40 Min

Glasübergangstemperatur: ca. -5 °C und ca. 74 °C

- 30 Dabei betrifft die niedrigere Glasübergangstemperatur das Polymer aus der teilweisen Polymerisation der ersten Monomermischung, während die höhere Glasübergangstemperatur das Polymer, welches beim finalen Aushärten der Beschichtung gebildet wird.

- 35 **Formulieren einer Feuerschutzbeschichtung**

Anwendungsbeispiel:

33,8 Gew.% des Reaktionsharzes gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 werden jeweils mit 30,0 Gew.% Ammoniumphosphat, 9,2 Gew.% Pentaerythritol, 15,0 Gew.% Melamin, 10,0 Gew.%

- 40 Titandioxid und jeweils 1 Gew.% Kaolin und Netzmittel vorformuliert. Diese Formulierungen werden

darauf in jeweils zwei gleichgroße Fraktionen geteilt, wobei einer Fraktion, bezogen auf die Gesamtformulierung, 0,5 Gew. % Benzoylperoxid zugesetzt werden. Diese beiden Fraktionen werden daraufhin miteinander vermischt und ein kleinerer Teil entnommen. Mit dem größeren Teil wird eine Stahlplatte in einer Schichtdicke von 2000 µm beschichtet, während an der kleineren

- 5 Probe die Topfzeit und die Maximaltemperatur nach dem Mischen gemessen werden.

Schäumungsversuch

- 10 Versuche im Muffelofen High Therm VMK 39

Initiiertes Harz-Füllstoffsystem mit einem 3000 µm Rakel auf ein entfettetes, 0,8 mm dickes Stahlblech aufgetragen. 24 Stunden aushärten gelassen, dann in den kalten Muffelofen legen und auf gewünschte Temperatur erhitzen. Nach Erreichen der Temperatur für eine Stunde die Temperatur halten, anschließend abkühlen lassen.

- 15

Beurteilung der Intumeszenz Beschichtung nach dem thermischen Schäumen, spezifischen Schaumhöhe, Schaumqualität und Haftung auf dem Stahlblech.

Beispiel	Bezeichnung	T / °C	Beschichtungshöhe nach dem Auspolymerisieren / mm	Spezifische Schaumhöhe mm / mm Beschichtungshöhe	Schaumqualität im Querschnitt	Überkopfhftung nach thermischen Schäumen
VB1	Vergleichsbeispiel	500	2,7	16,7	Groß- bis mittelgroßporig, offenporig	Keine Haftung auf dem Stahlblech
VB2	Vergleichsbeispiel	1000	2,8	18,2	Groß- bis mittelgroßporig, offenporig	Keine Haftung auf dem Stahlblech
1	Erfindungsgemäßes Beispiel	500	2,4	20,6	Feinporig, geschlossenporig	Haftung auf dem Stahlblech
2	Erfindungsgemäßes Beispiel	1000	2,7	19,8	Feinporig, geschlossenporig	Haftung auf dem Stahlblech

Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 zeigen eine höhere spezifische Schaumhöhe und können

- 20 dadurch eine bessere Feuerisolierende Wirkung entfalten.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsharzen für Intumeszenz-Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Monomermischung, enthaltend mindestens ein säurefunktionelles Monomer, bis zu einem Polymerisationsgrad von 70 Gew.% bis 95 Gew.% polymerisiert und darauf die Polymerisation abgebrochen wird, dass das dabei gebildete Polymer eine gemäß Fox-Gleichung berechnete Glasübergangstemperatur von kleiner 23 °C aufweist, und dass nach Abbruch der Polymerisation die 70 bis 95 Gew.% Polymer enthaltende Mischung mit einer zweiten Monomermischung, die sich von der ersten Monomermischung unterscheidet, verdünnt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Monomermischung zu mindestens 90 Gew.% aus Acrylaten und/oder Methacrylaten besteht, und dass es sich bei dem säurefunktionellen Monomer in der ersten Monomermischung um Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und/oder 2-Carboxy-ethylacrylat, bevorzugt um Methacrylsäure und/oder 2-Carboxy-ethylacrylat handelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Polymer zwischen 1 und 10 Gew.%, bevorzugt zwischen 2,5 und 5 Gew.% Wiederholungseinheiten des säurefunktionellen Monomers aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht des gebildeten Polymers.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Monomermischung 50 bis 90 Gew.% MMA enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Monomermischung.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Monomermischung, aus dem säurefunktionellen Monomer und weiteren Monomeren, ausgewählt aus MMA, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und/oder Styrol besteht.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w zwischen 10.000 und 200.000 g/mol und Glasübergangstemperatur zwischen -20 °C und 20 °C, bevorzugt zwischen -10 und 15 °C aufweist.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation diskontinuierlich in Batch-Fahrweise oder kontinuierlich im durchlaufenden Rührkessel mit anschließenden Strömungsrohr erfolgt, wobei die Reaktion durch Temperatursenkung, Zugabe eines Inhibitors und/oder Verbrauch des Initiators beendet wird.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad beim Abbruch der Polymerisation zwischen 85 und 95 Gew.% liegt.

9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
5 die zweite Monomermischung zu mindestens 90 Gew.% aus Acrylaten und/oder Methacrylaten, bevorzugt MMA, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat und/oder Ethylhexyl(meth)acrylat, bis zu 5 Gew.% säurefunktionellen Monomere, bevorzugt um Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und/oder 2-Carboxy-ethylacrylat und optional Styrol enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten
10 Monomermischung.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Monomermischung derart gewählt wird, dass sie auspolymerisiert zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur gemäß Fox-Gleichung zwischen 50 °C und 120 °C, bevorzugt
15 zwischen 60 und 90 °C aufweist.

11. Formulierung zur 2K-Intumeszenz-Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung nach Mischen des 2K-Systems 20 bis 40 Gew.% des nach den Ansprüchen 1 bis 10 herstellbaren Reaktionsharzes, 35 bis 60 Gew.% eines Treibmittels, 0,1 bis 2,5 Gew.% eines
20 Peroxids und/oder Azoinitiators, optional bis zu 2 Gew.% eines Beschleunigers, optional 4,9 bis 15 Gew.% Additive und 5 bis 30 Gew.% Füllstoffe aufweist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des 2K-Systems.

12. Formulierung zur 2K-Intumeszenz-Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die
25 Formulierung nach Mischen des 2K-Systems des nach den Ansprüchen 1 bis 10 herstellbaren Reaktionsharzes, ein Treibmittelverhältnis von Polyphosphat zu Melamin zwischen 1 zu 1 und 3 zu 1 aufweist.

13. Formulierung gemäß Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung
30 zusätzlich Pigmente aufweist.

14. Verfahren zur Intumeszenz-Beschichtung einer Metalloberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung gemäß Anspruch 11 oder 12 hergestellt, binnen 1 bis 20 Minuten auf die Metalloberfläche aufgetragen wird und dort innerhalb von 60 Minuten bei einer Temperatur
35 zwischen -5 und 30 °C aushärtet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/067499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A62C 2/06(2006.01)i; C08F 265/06(2006.01)i; C09D 5/18(2006.01)i; C09K 21/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F; C09G; C08F; A62C; C09D; C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112029367 A (GUANGDONG HENGGUANG NEW MATERIAL TECH CO LTD) 04 December 2020 (2020-12-04) claims 1-9; examples 1-3	1-14
A	CN 111995919 A (GUANGDONG HENGGUANG NEW MATERIAL TECH CO LTD) 27 November 2020 (2020-11-27) claims 1-9; examples 1-3	1-14
A	CA 3028431 A1 (ZHOU LIANHUI [CN]) 25 December 2019 (2019-12-25) claims 1-6; examples 1-5	1-14
A	JP 2003171579 A (NISSHIN STEEL CO LTD; SOKEN KAGAKU KK) 20 June 2003 (2003-06-20) paragraph [0002]; claims 1-5; examples 1-9	1-14
A	DE 19630063 A1 (BASF AG [DE]) 29 January 1998 (1998-01-29) claims 1-14; examples 1-8	1-14
T	WO 2021180488 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 16 September 2021 (2021-09-16) claims 1-12; examples 1, 2	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent 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 when the document is taken alone

“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

Date of the actual completion of the international search

10 October 2022

Date of mailing of the international search report

07 November 2022

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Madalinski, Maciej

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/067499

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112029367	A	04 December 2020	NONE			
CN	111995919	A	27 November 2020	NONE			
CA	3028431	A1	25 December 2019	CA	3028431	A1	25 December 2019
				CN	108912928	A	30 November 2018
				CN	112266679	A	26 January 2021
				WO	2020000918	A1	02 January 2020
JP	2003171579	A	20 June 2003	JP	3970595	B2	05 September 2007
				JP	2003171579	A	20 June 2003
DE	19630063	A1	29 January 1998	DE	19630063	A1	29 January 1998
				EP	0914380	A2	12 May 1999
				KR	20000029502	A	25 May 2000
				WO	9804628	A2	05 February 1998
WO	2021180488	A1	16 September 2021	CO	2022014352	A2	21 October 2022
				TW	202138482	A	16 October 2021
				WO	2021180488	A1	16 September 2021

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	A62C2/06	C08F265/06
		C09D5/18
		C09K21/14
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
G02F C09G C08F A62C C09D C09K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CN 112 029 367 A (GUANGDONG HENGGUANG NEW MATERIAL TECH CO LTD) 4. Dezember 2020 (2020-12-04) Ansprüche 1-9; Beispiele 1-3 -----	1-14
A	CN 111 995 919 A (GUANGDONG HENGGUANG NEW MATERIAL TECH CO LTD) 27. November 2020 (2020-11-27) Ansprüche 1-9; Beispiele 1-3 -----	1-14
A	CA 3 028 431 A1 (ZHOU LIANHUI [CN]) 25. Dezember 2019 (2019-12-25) Ansprüche 1-6; Beispiele 1-5 -----	1-14
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Oktober 2022		07/11/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Madalinski, Maciej

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 2003 171579 A (NISSHIN STEEL CO LTD; SOKEN KAGAKU KK) 20. Juni 2003 (2003-06-20) Absatz [0002]; Ansprüche 1-5; Beispiele 1-9 -----	1-14
A	DE 196 30 063 A1 (BASF AG [DE]) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Ansprüche 1-14; Beispiele 1-8 -----	1-14
T	WO 2021/180488 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 16. September 2021 (2021-09-16) Ansprüche 1-12; Beispiele 1, 2 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/067499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 112029367 A	04-12-2020	KEINE	
CN 111995919 A	27-11-2020	KEINE	
CA 3028431 A1	25-12-2019	CA 3028431 A1	25-12-2019
		CN 108912928 A	30-11-2018
		CN 112266679 A	26-01-2021
		WO 2020000918 A1	02-01-2020
JP 2003171579 A	20-06-2003	JP 3970595 B2	05-09-2007
		JP 2003171579 A	20-06-2003
DE 19630063 A1	29-01-1998	DE 19630063 A1	29-01-1998
		EP 0914380 A2	12-05-1999
		KR 20000029502 A	25-05-2000
		WO 9804628 A2	05-02-1998
WO 2021180488 A1	16-09-2021	TW 202138482 A	16-10-2021
		WO 2021180488 A1	16-09-2021