

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/EP2022/067499
International filing date:	27 June 2022 (27.06.2022)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: EP
	Number: 21189015.7
	Filing date: 02 August 2021 (02.08.2021)
Date of receipt at the International Bureau:	21 July 2022 (21.07.2022)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

CERTIFICATE OF AVAILABILITY OF A CERTIFIED PATENT DOCUMENT IN A DIGITAL LIBRARY

The International Bureau certifies that a copy of the patent application indicated below has been available to the WIPO Digital Access Service since the date of availability indicated, and that the patent application has been available to the indicated Office(s) as of the date specified following the relevant Office code:

Document details: Country/Office: **EP**

Filing date: **02 Aug 2021 (02.08.2021)**

Application number: **21189015**

Date of availability of document: **03 Aug 2021 (03.08.2021)**

The following Offices can retrieve this document by using the access code:

**AR, AT, AU, BE, BR, CA, CL, CN, CO, DK, EA, EE, EP, ES, FI, GB,
GE, IB, IE, IL, IN, JP, KR, LV, MA, MX, NL, NO, NZ, SE, US**

Date of issue of this certificate: **21 Jul 2022 (21.07.2022)**

Bescheinigung

Die angehefteten
Unterlagen stimmen mit der
als ursprünglich eingereicht
geltenden Fassung der auf
dem nächsten Blatt
bezeichneten europäischen
Patentanmeldung überein.

Certificate

The attached documents are
exact copies of the text in
which the European patent
application described on the
following page is deemed to
have been filed.

Attestation

Les documents joints à la
présente attestation sont
conformes au texte,
considéré comme
initialement déposé, de la
demande de brevet
européen qui est spécifiée à
la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No.

Demande de brevet n°

21189015.7 / EP21189015

The organisation code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is EP21189015.

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.



V. Joseph

Anmeldung Nr:
Application no.: 21189015.7
Demande no :

Anmeldetag:
Date of filing: 02.08.21
Date de dépôt :

Anmelder / Applicant(s) / Demandeur(s):

Röhm GmbH
Deutsche-Telekom-Allee 9
64295 Darmstadt/DE

Bezeichnung der Erfindung / Title of the invention / Titre de l'invention:

(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, oder falls die Anmeldung in einer Nicht-Amtssprache des EPA eingereicht wurde, siehe Beschreibung bezüglich ursprünglicher Bezeichnung.

If no title is shown, or if the application has been filed in a non-EPO language, please refer to the description for the original title.

Si aucun titre n'est indiqué, ou si la demande a été déposée dans une langue autre qu'une langue officielle de l'OEB, se référer à la description pour le titre original.)

VERBESSERTES HARZSYSTEM FÜR AUFSCHÄUMENDE FEUERSCHUTZBESCHICHTUNGEN

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(Priorities) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen / State/Date/File no. / Pays/Date/Numéro de dépôt:

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten / Contracting States designated at date of filing / Etats contractants désignés lors du dépôt:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO RS SE SI SK SM TR

Verbessertes Harzsystem für aufschäumende Feuerschutzbeschichtungen

5

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Reaktionssystem zur Intumeszenz-Beschichtung und ein Verfahren zur Herstellung dieses Harzsystems. Intumeszenz-Beschichtungen werden insbesondere zum Brandschutz von metallischen Bauteilen, wie Trägern 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.

25 Stand der Technik

Eine erste Generation der Intumeszenz-Beschichtungssysteme basierte auf hochmolekularen thermoplastischen Harzen auf Basis von Acrylaten, Methacrylaten und/oder Vinylmonomeren und 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 sich aber eine ineffiziente Bearbeitungsdauer, zumal die Beschichtung nacheinander von verschiedenen Seiten erfolgen muss, um vollständig zu sein.

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

5

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 Harz nach der Applikation im Vergleich zu den zuvor beschriebenen 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.

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 kann die Metallhaftung zusätzlich verbessert werden.

20

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.

25

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

30

In der Europäischen Patentanmeldung mit dem Anmeldeaktenzeichen 20162308.9 wird erstmalig die Herstellung eines Methacrylat-basierten Reaktionsharzes für Intumeszenzbeschichtungen in einem Syrupverfahren 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 in einer Monomermischung erhalten werden ähnlich. Unterscheidungen ergeben sich vor allem durch die Art der Polymerketten.

35

40

Aufgabe

- 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 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 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.

- 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, welches 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.

Bevorzugt besteht die erste Monomermischung zu mindestens 90 Gew.% aus Acrylaten und/oder Methacrylaten. 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 Monomerzusammensetzung bevorzugt neben dem säurefunktionellen Monomer als weitere Monomere 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 Monomerzusammensetzung zu mindestens 95 Gew.%, ganz besonders bevorzugt ausschließlich aus den hier genannten Monomeren.

Ganz besonders bevorzugt enthält die Monomierzusammensetzung dabei 20 bis 45 Gew.%, besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.% eines Acrylats, wie insbesondere Ethylhexylmethacrylat. Bevorzugt werden bis zu 10 Gew.% des oder der säurefunktionellen Monomere in der

5 Monomermischung eingesetzt.

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.%

10 Wiederholungseinheiten des säurefunktionellen Monomers auf. Weiterhin bevorzugt hat der polymere Bestandteil 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,

20 weicht der dabei bestimmte Wert in der Regel nur minimal von dem mittels Fox-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

25 erfindungsgemäßen Fälle ist nicht mehr die Berechnung der Glasübergangstemperatur mittels Fox-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

30 Einsatz von mindestens zwei geeigneten Säulen mit THF als Eluent durchgeführt.

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

35 flüssig wäre.

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 des Initiators beendet werden.

- 5 Bevorzugt enthält die zweite Monomermischung 50 bis 90 Gew.%, besonders bevorzugt 75 bis 85 Gew.% MMA. 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, 10 Methacrylsäure, Itaconsäure und/oder 2-Carboxy-ethylacrylat und optional zu höchstens 5 Gew.% Styrol.

- In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die zweite Monomerzusammensetzung 55 bis 80 Gew.%, besonders bevorzugt 60 bis 75 Gew.% Methacrylat, 15 wobei hier Methy(meth)acrylat und n-Butyl(meth)acrylat beispielsweise in einem Verhältnis von ca. 80 zu 20 Gew.% bis 50 zu 50 Gew.% eingesetzt werden.

- Insbesondere bevorzugt wird die zweite Monomermischung derart gewählt, dass sie auspolymerisiert zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur gemäß Fox-Gleichung 20 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 25 einer Mischung aus der zweiten Monomermischung sowie bis zu 30 Gew.% der verbliebenen, sich von der zweiten unterscheidenden ersten Monomermischung erfolgt.

- Neben dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch eine neuartige Formulierung zur 2K- 30 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.% 35 eines Beschleunigers, optional 4,9 bis 15 Gew.% Additive und 5 bis 30 Gew.% Füllstoffe aufweist. Optional kann die Formulierung zusätzliche Pigmente aufweisen.

- Bei den Additiven kann es sich insbesondere um Netzmittel, Filmbildner, Entlüftungsreagenzien und/oder Dispergierhilfsmittel handeln. Bei den optional eingesetzten Beschleunigern handelt es 40 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 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 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 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.

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.

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

Das Initiatorsystem besteht in der Regel aus einem oder mehreren Peroxiden und/oder Azoinitiatoren, bevorzugt einem Peroxid, und aus einem Beschleuniger, in der Regel ein oder mehrere tertiäre Amine, insbesondere einem aromatischen tertiären Amin. 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. 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.

5 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. anderswertigen 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 10 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.

15 Die Topfzeiten ergeben sich aus einer Kombination aus Art und Konzentration von Initiator und Beschleuniger, der Monomierzusammensetzung und äußeren Einflussfaktoren, wie z.B. die 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.

20 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 0 und 30 °C 25 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.

30 Beispiele

Beispiel 1

35 Die erste Monomermischung für den Polymeranteil, bestehend aus 23 Gew.% MMA, 33 Gew.% Ethylhexylmethacrylat, 36 Gew.% n-Butylmethacrylat und 8 Gew.% beta-CEA (2-Carboxyethylacrylat), werden 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 60.000 g/mol gemischt. Ein 25 Gew%iger Anteil der Monomermischung 40 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 Monomermischung autotherm bei 93 °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.

- 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, betrifft.

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.

Schäumungsversuche

- 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	Überkopfhaftung 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 Polymer zwischen 1 und 10 Gew.%, bevorzugt zwischen 2,5 und 5 Gew.% Wiederholungseinheiten des säurefunktionellen Monomers aufweist.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Monomermischung 50 bis 90 Gew.% MMA enthält.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Monomerzusammensetzung, 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 der polymere Bestandteil 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 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-Carboxyethylacrylat und optional Styrol enthält.

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 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 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.

12. Formulierung zur 2K-Intumeszenz-Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die 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 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 zwischen 0 und 30 °C aushärtet.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Reaktionssystem zur Intumeszenz-Beschichtung und ein Verfahren zur Herstellung dieses Harzsystems. Intumeszenz-Beschichtungen werden
5 insbesondere zum Brandschutz von metallischen Bauteilen, wie Trägern 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
10 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
15 synergistisch mit dem Füllstoffsystem. Die so hergestellten Harzsysteme erweisen sich als besonders effizient beim temperaturinduzierten Aufschäumen durch ihre feinporige und geschlossenporige Schaumstruktur.