



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 D

5/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

634 868

⑳ Gesuchsnummer: 1149/78

㉔ Anmeldungsdatum: 02.02.1978

㉓ Priorität(en): 05.02.1977 DE 2704897

㉒ Patent erteilt: 28.02.1983

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 28.02.1983

㉑ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

㉑ Erfinder:
Dr. Joachim Wortmann, Tübnich (DE)
Dr. Franz-Josef Dany, Erfstadt (DE)
Dr. Joachim Kandler, Erfstadt (DE)

㉑ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

㉑ Aufblähbare, flammhemmende Ueberzugsmassen.

㉑ Die aufblähbare Überzugsmasse, enthält ein filmbildendes Bindemittel, ein Ammoniumpolyphosphat, eine oder mehrere bei Hitzeeinwirkung carbonisierende Substanzen, Dispersionsmittel und gegebenenfalls Füllstoffe. Diese Überzugsmasse enthält zusätzlich als Aktivator für das Ammoniumpolyphosphat mindestens ein kristallwasserhaltiges Salz, das das Kristallwasser beim Erwärmen der Überzugsmasse ab einer Temperatur von etwa 35°C abgibt, wobei die Menge des kristallwasserhaltigen Salzes etwa 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Ammoniumpolyphosphates, beträgt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Aufblähbare, flammhemmende Überzugsmasse, welche ein filmbildendes Bindemittel, ein Ammoniumpolyphosphat, eine oder mehrere bei Hitze einwirkung carbonisierende Substanzen, sowie Dispersionsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Überzugsmasse zusätzlich als Aktivator für das Ammoniumpolyphosphat mindestens ein kristallwasserhaltiges Salz, das das Kristallwasser beim Erwärmen der Überzugsmasse ab einer Temperatur von etwa 35 °C abgibt, enthält, wobei die Menge des kristallwasserhaltigen Salzes 0,5–50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Ammoniumpolyphosphates, beträgt.

2. Überzugsmasse nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kristallwasserhaltige Salz löslich, schwer löslich oder unlöslich in Wasser ist.

3. Überzugsmasse nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Salz $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ist.

4. Überzugsmasse nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das in Wasser schwer lösliche oder unlösliche Salz $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist.

5. Überzugsmasse nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kristallwasserhaltige Salz das Kristallwasser beim Erwärmen der Überzugsmasse bei einer Temperatur von 35 bis 250 °C abgibt.

6. Überzugsmasse nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des kristallwasserhaltigen Salzes 2–20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Ammoniumpolyphosphates, beträgt.

7. Überzugsmasse nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Füllstoffe enthält.

8. Überzugsmasse nach Patentanspruch 1, enthaltend	
4 bis 25 Gew.-%	des filmbildenden Bindemittels,
10 bis 40 Gew.-%	Ammoniumpolyphosphat,
8 bis 40 Gew.-%	einer oder mehrerer bei
	Hitze einwirkung
	carbonisierender Substanzen,
bis zu 5 Gew.-%	Dispersionsmittel,
0,1 bis 20 Gew.-%	kristallwasserhaltiges Salz und
	gegebenenfalls
bis zu 25 Gew.-%	Füllstoffe und
6 bis 25 Gew.-%	Treibmittel.

Es ist bekannt, Ammoniumpolyphosphat als Flammenschutzmittel für brennbare Kunststoffe, Holzprodukte und dergleichen zu verwenden. Häufig bevorzugt man für vorgenannten Zweck wasserunlösliches Ammoniumpolyphosphat, um ein Auslaugen des Phosphates aus dem zu schützenden Material zu vermeiden und so einen dauerhaften Flammschutzeffekt zu erzielen. Wasserunlösliches Ammoniumpolyphosphat kann in vereinfachter Schreibweise durch die Formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, wobei $n = 20\text{--}1000$, vorzugsweise 200–800 ist, beschrieben und beispielsweise nach dem Verfahren der DT-OS 2 330 174 hergestellt werden.

Ein spezielles Anwendungsgebiet für Ammoniumpolyphosphate ist die Verwendung in sogenannten Dämmschichtbildern oder Intumeszenzfarben, welche bei Erhitzung, z.B. durch offenes Feuer, aufschäumen und sich zersetzen, so dass ein feinporiger Kohlenstoffschaum entsteht. Dieser Schaum verhindert den schnellen Wärmeübergang auf den zu schützenden Gegenstand, wie z.B. Träger, Deckenunterzüge aus Stahl oder Holzkonstruktionen. Ammoniumpolyphosphat fördert in derartigen

dämmschichtbildenden Systemen die Bildung von Kohlenstoff aus verkokbaren Substanzen, wie z.B. Pentaerythrit oder Stärke sowie die Bildung von nicht brennbaren Treibgasen aus zersetzlichen Substanzen, wie z.B. Dicyandiamid, Melamin oder Chlorparaffin. Dies geschieht dadurch, dass das Ammoniumpolyphosphat sich durch Erhitzen in Ammoniak und Phosphorsäure zersetzt und letztere auf die verkokbaren Stoffe und die Gasbildungsmittel einwirkt.

Aufblähbare, flammhemmende Überzugsmassen sind bereits in der DT-OS 2 359 699 beschrieben und bestehen danach aus einem Ammoniumpolyphosphat, einer oder mehreren bei Hitze einwirkung carbonisierenden Substanzen, Dispersionsmittel und gegebenenfalls Füllstoffen. Je eher sich nun beim Erhitzen der Überzugsmasse aus dem Ammoniumpolyphosphat Phosphorsäure abspaltet, desto eher entsteht Kohlenstoffschaum und desto geringer ist die unerwünschte Erwärmung des zu schützenden Materials.

Es wurde nunmehr gefunden, dass die Zersetzung von Ammoniumpolyphosphaten in aufblähbaren, flammhemmenden Überzugsmassen beschleunigt werden kann, wenn man der Überzugsmasse ein kristallwasserhaltiges Salz zusetzt.

Durch den Zusatz setzt bei Beflammung der Überzugsmasse unter normierten Bedingungen die Schaumbildung früher ein und ausserdem ist die Schaumschicht höher als bei zusatzfreien Überzugsmassen.

Gegenstand der Erfindung ist eine aufblähbare, flammhemmende Überzugsmasse, welche ein filmbildendes Bindemittel, ein Ammoniumpolyphosphat, eine oder mehrere bei Hitze einwirkung carbonisierende Substanzen, Dispersionsmittel und gegebenenfalls Füllstoffe enthält, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Überzugsmasse zusätzlich als Aktivator für das Ammoniumpolyphosphat mindestens ein kristallwasserhaltiges Salz, das das Kristallwasser beim Erwärmen der Überzugsmasse ab einer Temperatur von etwa 35 °C abgibt, enthält, wobei die Menge des kristallwasserhaltigen Salzes 0,5–50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Ammoniumpolyphosphates, beträgt.

Das erfindungsgemäss erhaltene kristallwasserhaltige Salz kann löslich, schwer löslich oder unlöslich in Wasser sein und ist vorzugsweise in einer Menge von 2–20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Ammoniumpolyphosphates, in der Überzugsmasse enthalten.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das wasserlösliche Salze $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und das in Wasser schwer lösliche oder unlösliche Salz $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sein.

Schliesslich hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ein kristallwasserhaltiges Salz einzusetzen, das bei der Erwärmung der Überzugsmasse das Kristallwasser bei einer Temperatur von 35 bis 250 °C abgibt. Es wurde festgestellt, dass die vorgenannten wasserlöslichen Salze, mit Ausnahme des $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, ihr Kristallwasser bei einer Temperatur unterhalb 200 °C abgeben, während das $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ das Kristallwasser bei 230 °C abspaltet.

Eine erfindungsgemässe Überzugsmasse kann sich beispielsweise wie folgt zusammensetzen:

4 bis 25 Gew.-%	des filmbildenden Bindemittels
10 bis 40 Gew.-%	Ammoniumpolyphosphat
60 8 bis 40 Gew.-%	einer oder mehrerer bei
	Hitze einwirkung
	carbonisierender Substanzen
bis 5 Gew.-%	Dispersionsmittel
0,1 bis 20 Gew.-%	kristallwasserhaltiges Salz und
	gegebenenfalls
bis 25 Gew.-%	Füllstoffe
6 bis 25 Gew.-%	Treibmittel

Im einzelnen ist zu der erfindungsgemässen Überzugs-

masse noch folgendes zu bemerken:

Das in der Überzugsmasse eingesetzte Ammoniumpolyphosphat entspricht im allgemeinen der Formel



in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von über 400 bis etwa 800, vorzugsweise 500–800, bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt.

Der Anteil des Ammoniumpolyphosphates in der Überzugsmasse beträgt vorteilhafterweise etwa 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

Das filmbildende Bindemittel kann beispielsweise aus einer wässrigen Kunststoffdispersion, wie eine wässrige Polyvinylacetatdispersion oder eine wässrige Dispersion eines Copolymerisates aus Vinylacetat und Dibutylmaleinat oder einer Lösung eines Harzes in einem organischen Lösungsmittel, wie eine Lösung eines Harnstoff-Formaldehydharzes in einem Lösungsmittelgemisch aus Butanol und Xylol, bestehen.

Für den Einsatz als carbonisierende Substanz in der erfindungsgemässen Überzugsmasse haben sich beispielsweise Dicyandiamid, Pentaerythrit und/oder Melamin bewährt. Um die Streichfähigkeit der Überzugsmasse zu gewährleisten, hat es sich als zweckmässig erwiesen, die festen Komponenten der Masse in Wasser, Äthylacetat, Butylacetat, Xylol oder Toluol zu dispergieren.

Gegebenenfalls können in der Überzugsmasse auch Füllstoffe enthalten sein, die dem Überzug einen zusätzlichen Effekt verleihen. Als solche sind beispielsweise Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, Magnesium-, Kalium- oder Aluminiumsilikat, basischer Zeolith, Carboxymethylcellulose, flammhemmende Substanzen oder Pigmente geeignet.

Die Herstellung des in der erfindungsgemässen Überzugsmasse enthaltenen Ammoniumpolyphosphates kann beispielsweise nach dem in der Deutschen Offenlegungsschrift 2 330 174 beschriebenen Verfahren erfolgen, welches darin besteht, dass man etwa äquimolare Mengen von Ammoniumorthophosphat und Phosphorpentoxid auf Temperaturen zwischen 170 und 350 °C in Gegenwart von gasförmigem Ammoniak unter ständigem und gleichzeitigem Mischen, Kneten und Zerkleinern des Reaktionsgutes erhitzt.

Die Überzugsmasse als solche kann in bekannter Weise durch einfaches mechanisches Mischen der einzelnen Komponenten hergestellt werden. Die Vorteile der erfindungsgemässen Überzugsmasse im Vergleich zu bekannten Überzugsmassen ähnlicher Zusammensetzung ergeben sich durch die beschleunigte Zersetzung des Ammoniumpolyphosphates im NH_3 und Phosphorsäure in Gegenwart des erfindungsgemässen eingesetzten Aktivators, wodurch der durch die Überzugsmasse bewirkte Flammschutzeffekt beim Aufbringen der Überzugsmasse auf brennbare Gegenstände verbessert wird.

In den nachfolgenden Beispielen werden erfindungsgemässe Überzugsmassen näher erläutert und deren Wirksamkeit demonstriert. Die Prüfung der Isolierfähigkeit der einzelnen Intumeszenzanstriche erfolgte nach DIN 4102, Teil 2 (1970) in einem Brennofen gemäss DIN 18022, Blatt 2.

Beispiel 1

Es wurden folgende Stoffe in einer Kugelmühle eine Stunde lang gemahlen und dadurch gleichzeitig innig vermischt:

50,4 g	Pentaerythrit
53,6 g	Melamin
171,6 g	Ammoniumpolyphosphat der Formel $(NH_4PO_3)_7$, wobei n = 700 ist
53,4 g	Chlorparaffin fest mit 70 Gew.-% Chlor
39,2 g	TiO_2
1,6 g	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ als Aktivator

Anschliessend wurde das Gemisch in 80 g kurzschlägiges Alkyd-

harz (60%ig) [® Alftalat AM 330 der Firma Hoechst AG, Frankfurt] und 100 g Xylol eingerührt und die so erhaltene Masse mit dem Pinsel auf ein $50 \times 50 \times 0,5$ cm grosses Normblech einseitig aufgetragen. Das Auftragen wurde nach einem Tag Trocknung bei Zimmertemperatur in der Weise wiederholt, dass das Gewicht der aufgetragenen Masse 2 kg/m^2 betrug. Das so beschichtete Blech wurde 3 Wochen bei 22 °C in Zugluft getrocknet und anschliessend der Brandprüfung gemäss DIN 4102 unterzogen. Die Prüfergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Beispiele 2–5

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch als Aktivator folgende Substanzen eingesetzt wurden:

15	5 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ bzw. 10 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ bzw. 20 g $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ bzw. 86 g $Mg HPO_4 \cdot 3 H_2O$. Die Ergebnisse der Brandprüfung sind in der Tabelle dargestellt.
----	--

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

20	Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch auf den Zusatz eines Aktivators verzichtet wurde. Die Ergebnisse der Brandprüfung sind in der Tabelle dargestellt.
----	---

Beispiel 7

25	Folgende Stoffe wurden in einer Kugelmühle drei Stunden lang gemahlen und dadurch gleichzeitig innig vermischt:
----	---

110 g	Ammoniumpolyphosphat der Formel $(NH_4PO_3)_n$, wobei n = 400 ist
80 g	Dicyandiamid
30 60 g	Dipentaerythrit
15 g	Stärke
20 g	Titandioxid
125 g	Wasser
11 g	$CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$ als Aktivator

35	Anschliessend wurde die entstandene Masse mit 90 g einer 60gewichtsprozentigen wässrigen Dispersion eines Gemisches aus 80 Gew.-% Polyvinylacetat und 20 Gew.-% Tris(β -chloräthyl)phosphat vermischt und mit einem Pinsel auf ein Normblech aufgetragen, wobei der Gesamtauftrag 2 kg/m^2 betrug. Das so beschichtete Blech wurde 3 Wochen lang bei 22 °C getrocknet und anschliessend der Brandprüfung gemäss DIN 4102 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.
----	---

45 Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 7 verfahren, wobei jedoch auf den Zusatz eines Aktivators verzichtet wurde. Die Ergebnisse des Brandtests sind in der Tabelle dargestellt.

50 Beispiel 9

Folgende Stoffe wurden in einer Kugelmühle 2 Stunden lang gemahlen und innig vermischt:

33,7 g	Dicyandiamid
31,5 g	Pentaerythrit
55 24,6 g	TiO_2
109,3 g	Ammoniumpolyphosphat der Formel $(NH_4PO_3)_n$, wobei n = 300 ist
33,6 g	Chlorparaffin fest mit einem Chlorgehalt von 70 Gew.-%
60 5,5 g	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ als Aktivator

65	Diese Trockenmischung wurde mit 27,5 g Äthylcellulose und 30 g Glasfasern von 3 mm Länge versetzt und anschliessend mit 240 g Toluol angeteigt. Die erhaltene Masse wurde auf ein Normblech aufgetragen, wobei der Gesamtauftrag 2 kg/m^2 betrug und anschliessend 3 Wochen lang bei 22 °C in Zugluft getrocknet. Die Ergebnisse des anschliessenden Brandtests sind in der Tabelle dargestellt.
----	--

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 9 verfahren, wobei jedoch auf den Zusatz eines Aktivators verzichtet wurde. Die Brandtestergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Tabelle

A	B	C	D	E	F
1	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0,9	3,1	240	4,2
2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	2,9	2,8	233	4,7
3	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	5,8	2,9	226	5,5
4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	11,7	2,2	228	5,2
5	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	50,0	1,5	185	5,6
6	-	-	3,5	245	3,5
7	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	10,0	1,7	307	2,2
8	-	-	2,2	359	1,3
9	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	5,0	2,1	284	1,4
10	-	-	3,1	301	0,9

Erläuterungen zur Tabelle:

Spalte A = Nummer des Beispiels

Spalte B = Art des Aktivators

Spalte C = Gehalt des Aktivators in Gew.-%, bezogen auf die Menge des Ammoniumpolyphosphates

Spalte D = Zeit bis zum Beginn des Aufschäumens beim Beflammen der Überzugsmasse (Minuten)

Spalte E = Temperatur, gemessen an der der Flamme abgewendeten, unbeschichteten Seite des Normbleches nach 30 Minuten

Beflammung (Mittelwert aus 5 Messstellen) in °C

Spalte F = Schaumhöhe nach 30 Minuten Beflammung (cm)

Ein Vergleich der Ergebnisse der Beispiele 1 bis 5 mit Beispiel 6 oder des Beispiels 7 mit Beispiel 8 oder des Beispiels 9 mit Beispiel 10 in der Tabelle zeigt die mit den erfindungsgemäss erhaltenen Aktivatorzusätzen erzielbare Wirkung. So zeichnen sich die Überzugsmassen gemäss den Beispielen durch einen früheren Aufschäumbeginn, eine niedrigere Aufheiztemperatur des Normbleches sowie durch höhere Schaumschichten im Vergleich zu Beispiel 6 aus. Ebenso werden in den Beispielen 7 bzw. 9 der Erfindung bessere Resultate erzielt als in den Vergleichsbeispielen 8 bzw. 10.