

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 5/18 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02147928.3

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100379829C

[22] 申请日 1996.6.25 [21] 申请号 02147928.3

分案原申请号 96196082.5

[30] 优先权

[32] 1995.6.27 [33] US [31] 08/494,993

[73] 专利权人 核化学公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 马基特·S·德欧冈

[56] 参考文献

JP 51151746A 1976.12.26

审查员 张 丽

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

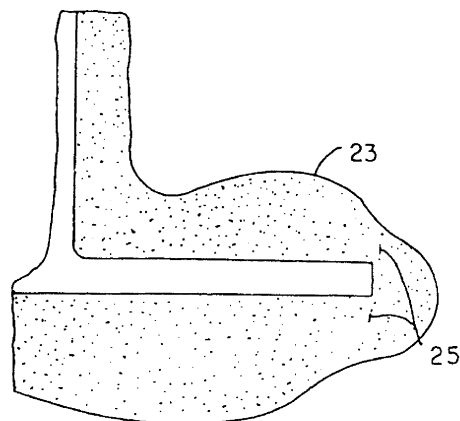
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称

热保护性组合物

[57] 摘要

一种保护基材(15)防火和高热的薄膜状溶胀性组合物(17)，包含聚合物粘合剂、溶剂、碳化物、发泡剂、催化剂、和至少一些选自碳源、细分散的元素硼、金属硬脂酸盐与氧化铝加合物、共轭的脂肪酸(优选为共轭的甘油三酯)的添加剂。该组合物提供的炭(23, 25)具有很高的热效率、较大的厚度、良好的物理性能包括泡孔结构和物理韧性、以及较好的耐火和耐化学品的氧化作用。



1. 一种热保护性组合物, 包含当暴露于高热环境时发生软化的粘合剂、当暴露于高热环境时形成气体的发泡剂和不饱和的三酰基甘油, 所述不饱和的三酰基甘油在组合物中的存在量为 0.33% 至 3.3% 重量。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所说的不饱和的三酰基甘油包括具有共轭双键或三键的脂肪酸。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中所说的不饱和的三酰基甘油的每一链中含有二到三个共轭双键或三键, 每一链具有十二至二十个碳原子。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中所说的不饱和的三酰基甘油包括选自包括十八碳三烯-4-酮酸和衣氨酸的脂肪酸。

5. 权利要求 1-4 中任一项的组合物, 还包含至少占所说粘合剂重量 0.5% 的元素硼。

6. 权利要求 1-5 中任一项的组合物, 还包含十至三十个碳原子羧酸的金属盐。

7. 权利要求 1-6 中任一项的组合物, 还包含金属氧化物。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中所说的金属氧化物是氧化铝。

9. 权利要求 6-8 中任一项的组合物, 其中所说的金属盐是硬脂酸盐。

10. 权利要求 7-9 中任一项的组合物, 其中所说的金属盐和金属氧化物预反应形成加合物。

11. 权利要求 1-10 中任一项的组合物, 其中还包括干性油, 其存在量不超过 3.3% 重量。

12. 权利要求 7 的组合物, 还包括干性油。

13. 一种热保护性组合物, 包含当暴露于高热环境时发生软化的粘合剂、当暴露于高热环境时形成气体的发泡剂和含有至少二个共轭双键或三键的干性油, 所述干性油的存在量为不超过组合物重量的 0.33% 至 3.3%。

14. 一种保护基材防火或高热的方法, 包括在基材上涂敷厚度小于 5 毫米的组合物薄膜, 在高热条件下该组合物发生膨胀使其原始厚度至少增加十倍, 所说的组合物包含有机聚合物和干性油, 所述干性油的存在量为不超过组合物重量的 0.33% 至 3.3%。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所说的组合物还包括十至三十个碳原子羧酸的金属盐与金属氧化物的加合物。

16. 权利要求 14 或 15 的方法，其中所说的组合物还包括至少 0.5 % 重量的元素硼和分散在整个组合物中的碳粒子。

17. 权利要求 14-16 中任一项的方法，其中所说的组合物还包含第二种干性油，至少所说的第一次提到的干性油是每一链含有二至三个共轭双键或三键的三酰基甘油，每一链具有十二至二十个碳原子。

热保护性组合物

本发明是1998年2月5日向中国专利局提交的申请号为96196082.5、发明名称为“热保护性组合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及在火或其它的高热环境下暴露时形成炭的热保护性组合物。本发明特别适用于基材上的溶剂基薄膜熔胀性涂层，但是本发明的用途并不限于此。

背景技术

能防火和防其它的高热环境(例如高于约300℃以上的温度)的多种组合物在现有技术中是已知的。某些这样的组合物是发了泡的固有绝热性的无机成分，它们只是通过其低导热性和厚的涂层来防热。这些组合物的例子包括泡沫水泥或膨胀硅酸盐。但本发明不属于这样的体系，而是属于聚合物粘结剂体系，在暴露于火或高温条件时能形成炭。该成炭组合物可以通过各种形态发生作用。所说的组合物可以包括厚膜(素炼的)涂层、薄膜涂层、涂料、流延薄膜、挤出薄膜、和其他的各种形式使用。该组合物可以包含有机或无机的粘合剂和各种添加剂。当暴露于热时，组合物慢慢地丧失其挥发部分的重量，并形成能防止热能转移的炭。最后，该炭被物理烧蚀和化学过程(主要是空气中氧的氧化作用)所消耗而丧失保护功能。在特定的热流、环境条件、和温度条件下，在该组合物的预定厚度内给定的温度升高，所需要的时间是组合物提供热保护有效性的量度。

当受到热和其他的高温条件时，不同涂层的作用是有区别的。

烧蚀涂层膨胀到小于其原始厚度的二倍。它们提供有限的固有防热作用，但是它们易产生具有良好的抗物理和化学性的致密的炭。

熔胀性涂层膨胀而产生高于涂层原始厚度的炭。这种炭产生极高热效率的隔热层，但是却丧失了烧蚀涂层的某些物理和化学性质。该熔胀性的炭膨胀时易于形成粗的、不规则的泡孔结构、裂痕和裂纹，该炭在基材的转角不可能均匀地膨胀，在其余区域中炭的防热作用远不如其底下结构的平均防热

作用。该熔胀体系的例子包括硅酸盐溶液或磷酸铵涂料或厚浆涂料组合物，如在 Nielsen 等人的美国专利 2680077、Kaplan 的美国专利 3284216、Ward 等人的美国专利 4529467 中所公开的。

第三类成炭涂层被公开在 Feldman 的美国专利 3849178 中。这些组合物在极度受热时，经历吸热相变并使其原始体积膨胀二到五倍而形成连续的多孔基质。这些涂层往往比熔胀性涂层更坚韧。它们比烧蚀涂层有大得多的热防护作用，也常常大于熔胀性涂层的热防护作用，其部分原因是由于吸热相变所形成的气体穿过开孔的基质逸出而快速冷却。这些涂层还易产生裂纹而形成空隙和裂缝。

发明内容

本发明主要涉及熔胀性体系，特别是薄膜熔胀性涂层体系，即，它们的涂布厚度小于 5 毫米。然而，本发明的若干方面还可应用厚膜的熔胀性组合物和 Feldman 型组合物，它们经历吸热相变，使其原始体积膨胀二到五倍。本发明的某些方面也适用于烧蚀性成炭涂层。

本发明的一个目的是提供比先前已知的组合物具有更好热效率的成炭组合物。

本发明的另一个目的是提供这样的一类组合物，它能在一个基体上涂成一层薄膜而使其底下的基材受保护的时间明显增加。

本发明的另一个目的是提供这样的一类组合物，其暴露在火或其他的高温条件时膨胀的厚度高于其原始厚度十倍以上。

本发明的另一个目的是提供能形成具有高均匀泡孔结构的组合物。

本发明的另一个目的是提供这样的一类组合物，该组合物或其涂层或其所形成的炭具有高度的物理韧性和化学整体性，包括粘合性及内聚性。

本发明的另一个目的是提供这样的一类组合物，该组合物或其涂层或所形成的炭具有抗氧化性和耐化学性。

本发明的另一个目的是提供这样的组合物，当其暴露在火或其他高温条件下时能在所有的方向上膨胀以保护它们所包围的角落。

本发明的另一个目的是提供这样的组合物当其暴露在火或其他热流下时能抗裂纹。

根据下面的说明和附图对本技术领域的熟练人员来说，本发明的其他一些目的是显而易见的。

根据本发明,提供了一种热保护性组合物,包含当暴露于高热环境时发生软化的粘合剂、当暴露于高热环境时形成气体的发泡剂和不饱和的三酰基甘油,所述不饱和的三酰基甘油在组合物中的存在量为 0.33% 至 3.3% 重量,优选所述不饱和的三酰基甘油包括具有共轭双键或三键的脂肪酸,进一步地其中所述不饱和的三酰基甘油的每一链中含有二到三个共轭双键或三键,每一链具有十二至二十个碳原子。优选,所述不饱和的三酰基甘油选自包括十八碳三烯-4-酮酸和衣氨酸的组。

根据本发明,组合物中还包含选自下列的成分:至少占所说粘合剂重量 0.5% 的元素硼、包含十至三十个碳原子羧酸的金属盐(优选硬脂酸盐)、金属氧化物(优选氧化铝)。其中,所述金属盐和金属氧化物预反应形成加合物。

根据本发明,组合物中还包括干性油,其存在量不超过 3.3% 重量。

根据本发明,还提供了一种热保护性组合物,包含当暴露于高热环境时发生软化的粘合剂、当暴露于高热环境时形成气体的发泡剂和含有至少二个共轭双键或三键的干性油,所述干性油的存在量为不超过组合物重量的 0.33% 至 3.3%。

根据本发明,还提供了一种保护基材防火或高热的方法,包括在基材上涂敷厚度小于 5 毫米的组合物薄膜,在高热条件下该组合物发生膨胀使其原始厚度至少增加十倍,所说的组合物包含有机聚合物和干性油,所述干性油的存在量为不超过组合物重量的 0.33% 至 3.3%。在该方法中使用的组合物中,还包括十至三十个碳原子羧酸的金属盐与金属氧化物的加合物、至少 0.5% 重量的元素硼和分散在整个组合物中的碳粒子,和/或包含第二种干性油,至少所说的第一次提到的干性油是每一链含有二至三个共轭双键或三键的三酰基甘油,每一链具有十二至二十个碳原子。

根据本发明的一个方面,本发明提供了一种成炭的热保护性组合物,包含粘合剂、碳源、当暴露在使炭膨胀的高热环境时形成气体的发泡剂和元素硼,该元素硼的含量至少占粘合剂重量的 0.5%。优选,在本发明中,碳源包含粘合剂,即粘合剂可以用作碳源,并且还优选碳源包含分散在粘合剂中的分散粒子,而在该粒子中包含切断的纤维,其中该粒子是由选自有机酸和元素碳的一种成分制成的。

根据本发明的另一方面,一般说来,所提供的成炭的热保护性组合物包含粘合剂、碳源和 0.5 - 10% 的元素硼。优选的粘合剂是一种碳源,更优选的是有另外的碳源如切断的有机纤维形式像丙烯腈纤维,或被分散在粘合剂

中的石墨。粘合剂优选为有机聚合物，最优选为热塑性树脂。另外，元素硼最好至少占组合物的2%重量。元素硼使炭具有意想不到的高抗氧化性，并增加残留炭的重量和强度。在某些配方中，已发现该组合物重量有意想不到的增加并且在氧的存在下从750℃加热到850℃时形成坚韧的均匀的炭。本发明的这一方面能应用于许多成炭的保护体系中。

根据本发明的另一方面，所提供的热保护组合物包含一种粘合剂，当其暴露于高热环境时发生软化，一种发泡剂，当暴露于高热环境时形成气体，和一种干性油。干性油优选为不饱和的三酰基甘油或共轭脂肪酸，最优选为共轭的甘油三酯。在优选的实施方案中，不饱和的三酰基甘油的每一链中含有二到三个共轭双键或三键，每一链具有十二至二十个碳原子，例举的有奥气油，含有十八碳三烯-4-酮酸(4-酮-9,11,13-十八酸)，以及衣散油，含有衣氨酸(17-十八烯-9,11-二炔酸)。共轭的干性油能降低涂料的表面张力并且能提供一种发泡剂，其发泡温度低于其它的发泡温度，由此使热源与基材间的边界快速地伸展并形成较大的温度梯度以保持基材的冷却。最好使用甘油三酯/脂肪酸混合物以控制这些性质。所说的混合物可包括，例如作为充气剂的等份数的奥气油与蓖麻油，和作为增塑剂与流动剂的亚麻仁油。

根据本发明的另一方面，提供的热保护性组合物包含一种暴露于高热环境时发生软化的粘合剂，一种暴露于高热环境时形成气体的发泡剂，以及一种中链(十到三十个碳原子)羧酸的金属盐与金属氧化物的混合物。羧酸金属盐优选为T-2金属盐，最优选为硬脂酸锌或铜，金属氧化物优选为氧化铝。此添加剂产生一种泡沫体，能在各个方向上比现有技术中已知的涂料更有效地填充外面的各个拐角。

本发明几个方面的各种不同结合所提供的薄膜涂层能产生比原始涂层厚十到三十倍的炭层。这些炭提供意想不到的热效率、均匀闭孔结构、大大地增加对拐角和底下基材边沿的保护作用、抗开裂和裂缝、物理韧性、以及抗氧化作用。本发明的优选实施方案是溶剂基(不同于水基或水乳胶)涂层，其厚度在0.8毫米时，在ASTME-119的加热条件下能保护柱体一小时。

当形成Feldman型涂层时，能膨胀到原始厚度的二-五倍并经受吸热相变而形成开孔的泡孔结构，因而本发明的这些添加剂在不产生厚的、闭孔炭的薄膜涂层的情况下具有上述同样的优点。

附图说明

图 1 表示在 ASTM E - 119 火焰特性情况下，将涂有 0.905 毫米厚的现有技术薄膜涂层的柱体加热曲线图。

图 2 表示在 ASTM E - 119 火焰特性情况下，将涂有 0.802 毫米厚的本发明薄膜涂层的柱体加热曲线图。

图 3 是柱的截面图，表示柱体上有热保护的熔胀性薄膜涂层。

图 4 是图 3 的柱在暴露于高热后用现有技术组合物涂覆后的部分视图。

图 5 是图 3 的柱在暴露于高热后用本发明组合物涂覆后的部分视图。

图 6 是热解重量分析法测定的不同百分比重量的元素硼对石墨布的影响。

具体实施方式

下面的实施例是用来说明本发明的组合物及它们作为熔胀性涂层或其他的成炭涂层的应用。

实施例 1

熔胀性涂料的配方

为了进行比较试验，标准的熔胀性涂料的配方如下：

	重量份
乙烯基甲苯丙烯酸酯	12 ± 4
氯化的增塑剂	8 ± 2
多元醇	6 ± 2
多磷酸铵	21 ± 5
发泡剂	8 ± 2
惰性纤维填料	2 ± 1
颜料(TiO ₂)	8 ± 4
溶剂	27 ± 2

为了形成本发明的材料,向 100 份重量的此组合物中添加 1.3 份干性油,是由等体积的奥气油、蓖麻油、和亚麻仁油组成的混合物; 1.3 份重量的由 5 份硬脂酸锌与 3 份氧化铝组成的硬脂酸金属盐/金属氧化物添加剂,与少量的流变剂、脱气剂和膨润土。

将此标准材料以厚度平均为 0.905 毫米大致均匀地涂到第一部分的 W10 × 49 柱上, 并且将本发明材料以稍薄涂层(平均厚度为 0.802 毫米)涂到相同的柱上。固化涂层, 然后将每一柱暴露于标准 ASTM E - 119 模拟火焰中。

这样的模拟火焰条件包括使用一种在一小时内温度连续升高到 927°C(1700 ° F)的火焰;当钢材的平均温度达到 538°C(1000° F)时终止试验。在图 1 和 2 中,数字 1 表示 ASTM 炉温,数字 3(三角形)表示被测定的炉温,数字 5 表示法兰边的温度,数字 7 表示法兰的温度,数字 9 表示柱梁腹的温度,数字 11(小点)表示测定的平均柱温度,数字 13 表示平均的柱温度的斜率。在达到试验终点前涂敷标准组合物的柱才坚持了少于 30 分钟,而涂敷本发明材料的柱坚持到一小时。

本发明的优选实施方案的组合物的优越性由图 1 和 2 中的曲线 13 中最明显地显示出。曲线 13 代表柱的升温速率。在进入试验的十分钟时,用本发明优选的组合物保护的柱温度稍低于用对照组合物保护的柱温度(二者在 200° 与 250°C 之间),但是其加热速率为约一半(每分钟约八度比约十八度)。从十分钟起到超过六十分钟,此曲线显示由本发明优选的组合物产生的热升温速率不断受到抑制。

由本发明的组合物形成的炭具有很均匀的泡孔尺寸,没有大的空隙,不易开裂和形成裂纹,并且在柱法兰的外转角周围能均匀地膨胀。在图 3-5 中,柱 15 上的热保护组合物薄涂层 17 的(图 3)加热膨胀如图 4 和 5 中所示。就标准的配方而言,如图 4 中所示,柱法兰的外部边沿显示炭 19 在水平与垂直方向的膨胀,留下保护不良的区域由图 4 中的数字 21 指出,该处受热大大快于法兰面或梁腹处,在约二十三分钟内温度达到 538°C。如在图 5 中所示,本发明举例说明的实施方案的炭 23 膨胀程度比标准的要高并大量填充柱的梁腹区。非常有意义的是,膨胀的炭沿法兰的外边向外均匀地径向膨胀而形成比标准层 21 厚得多的保护层 25。并且所说的涂层在加热过程中较早地开始熔胀。因此,该配方在热效率、隔热与炭的整体性方面均显示出优越性。

实施例 2

试样组合物的配方

二种薄膜熔胀性组合物,配方 A 和配方 B,由包括实施例 1 的基本配方而配制。适于外部涂敷的配方 B 使用具有比配方 A 更多端羟基的多元醇。向这些配方添加不同量的本发明的添加剂。干性油(“油类”)添加剂和硬脂酸盐/氧化物(“st/o”)添加剂与实施例 1 中用的相同。下面表 1 中所示的添加剂量是以重量表示的。

将每种配方的 5 克试样放置在铝称量盘中并使其固化,每一种试样形成薄层(约一毫米厚)。固化后,将盘放置在石英灯下,石英灯产生的加热方式类似于 ASTM E-119 曲线,在零时间为 40% 功率、在三十秒钟为 60% 功率、在一分钟为 70% 功率。试验在 5 分钟时结束。注意表面初始起泡所需的时间,该时间是炭开始形成的时间。在每次试验结束时,测定炭的厚度,并得出炭的体积、收缩率、泡孔结构、和脆性的测定值。结果示于表 1:

表 1

	起泡(秒)	成炭(秒)	高度(mm.)	炭体积	收缩率	泡孔结构	脆性
配方 A							
对照物	70 - 75	80 - 90	35 - 45	6	7	6	7
1 % 油	44	71	50	7	8	8	7
2.5 % 油	42	69	55	8	9	8	8
5 % 油	39	65	65	9	9	8.5	8
10 % 油			70	9.5	9	7	9
1 % st/o	56	77	40	6	7	8	7
2.5 % st/o	66	86	55	8	8	8	8
5 % st/o	46	69	70	9	8	7	8
配方 B							
对照物	66 - 74	80 - 93	35 - 45	6	6 - 7	6 - 7	6
1 % 油	10	32	40	6	7	7	7
2.5 % 油	9	26	50	7	7	8	7
5 % 油	8	20	65	8	8	8	8
1 % st/o	6	22	55	6	8	7	6
2.5 % st/o	8	26	65	7	8	7	7
5 % st/o	11	24	75	9	8	7	8

实施例 3

添加元素硼的影响

元素硼对本发明的配方的影响是意想不到地大于在现有技术配方中所使用的硼化合物的影响。

为了确定这种影响的原因,将石墨布与粉末状元素硼相掺合。一种试样没有元素硼,另一种试样掺有 0.5 % 重量元素硼,而第三种试样掺有 2.8 % 重

量元素硼。当通过热解重量分析法测试时，材料所反映出来的曲线如图 6 中所示。由曲线 31(0.5% 元素硼)和曲线 33(2.8% 元素硼)所代表的材料的二种试样其失重远慢于由曲线 29 所代表的无元素硼的类似的配方。在图 6 中还显示：在氧存在下进行进一步加热时，包括更多粉末状元素硼的材料开始增重；在一种情况中，当温度达到 850℃ 时炭的重量大于该涂层的原始重量。

对本领域的熟练技术人员来说根据上述说明，对所附权利要求书的范围内作出各种改变是显而易见的，这些改变仅仅是为了进一步说明本发明而不是对它的保护范围作出限制。例如，尽管本发明优选实施方案的薄膜状溶剂基耐火体系是特别有效的，但是本发明的许多优点还体现在当厚膜状熔胀性配方中或美国专利 No 3849178 Feldman 的配方中有本发明添加剂时，两者均能膨胀形成开孔的基质并经历吸热相变，或者在能阻滞火焰传播而不使温度升高的阻燃组合物中、或在水基胶乳中有本发明添加剂时，同样能获得这些优点。所说的添加剂可以加在许多种热塑性塑料中；除了丙烯酸类外，该热塑性塑料还有如苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、ABS、聚酰胺、聚氨酯、偏二氯乙烯、改性环氧树脂、以及这些热塑性塑料的共聚物。这些仅仅是举例说明。

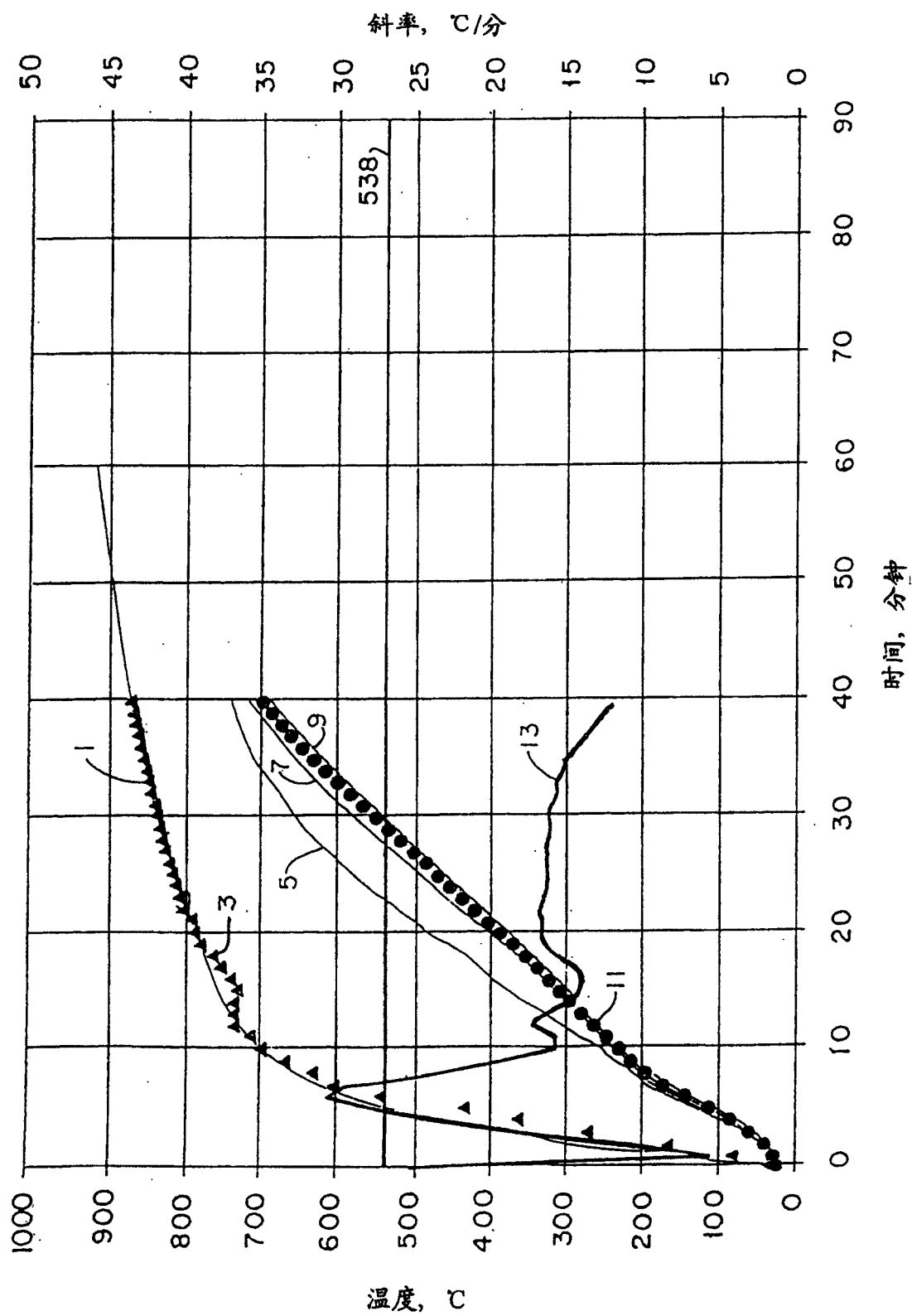


图 1 (标准)

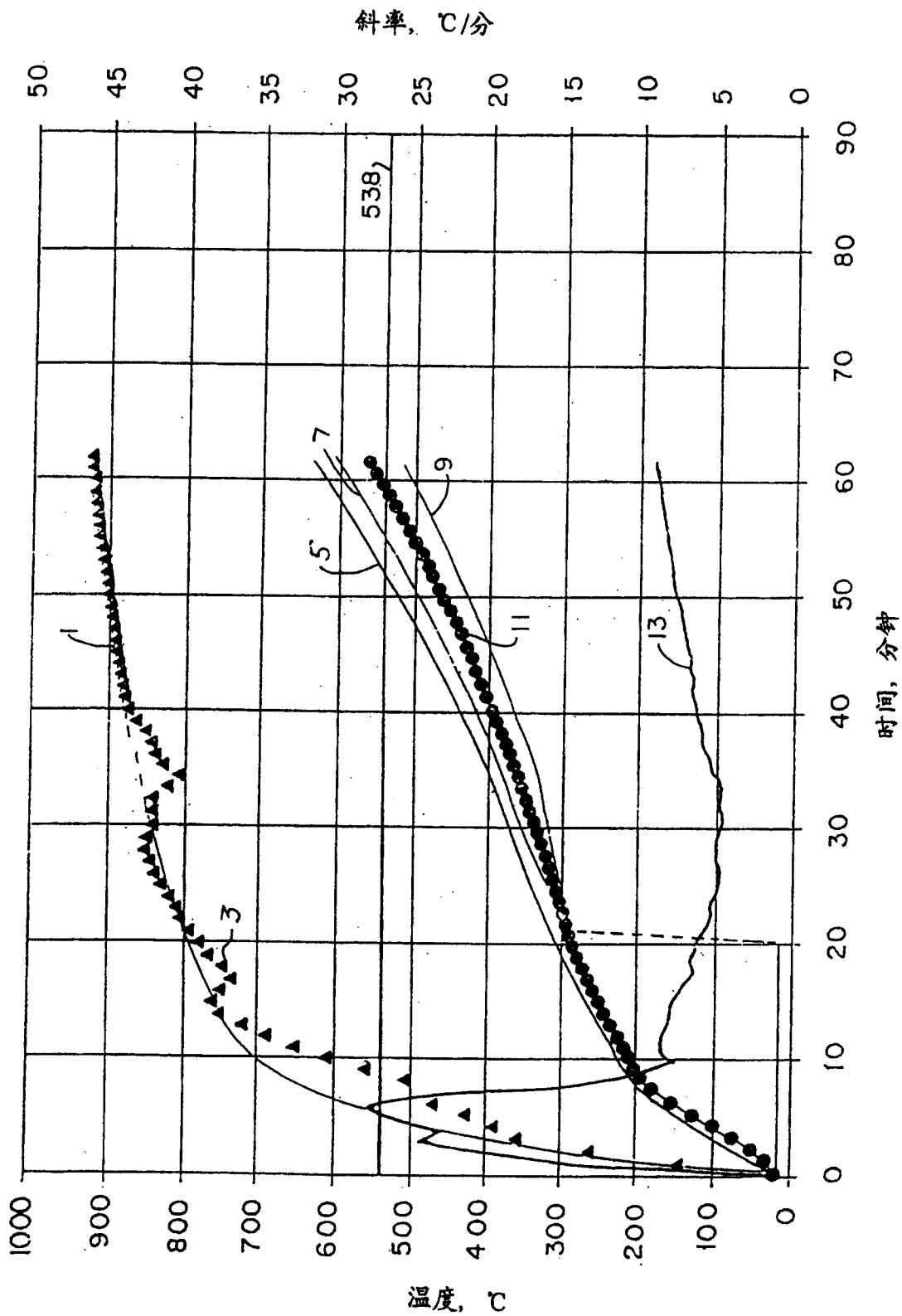


图 2

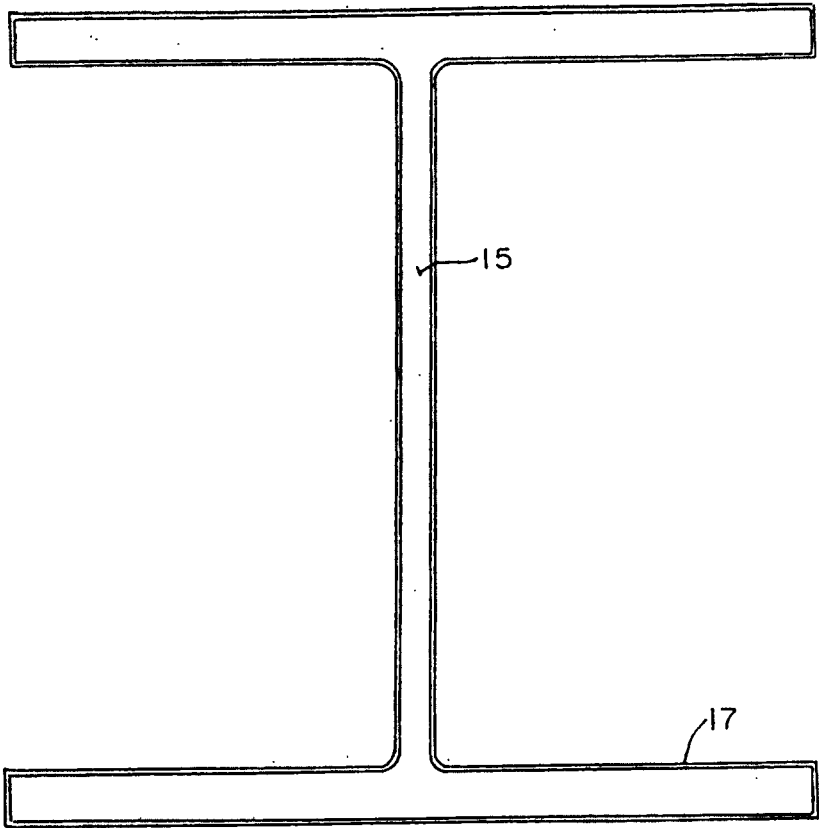


图 3

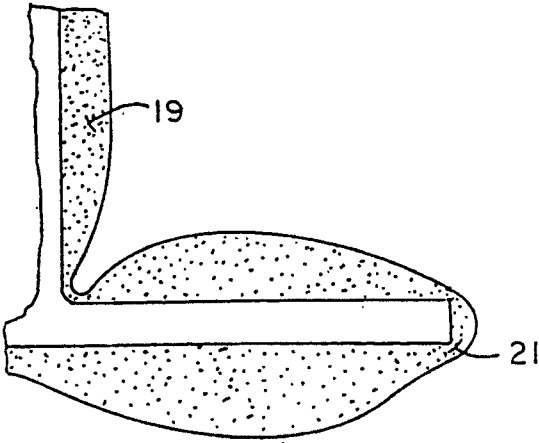


图 4 (标准)

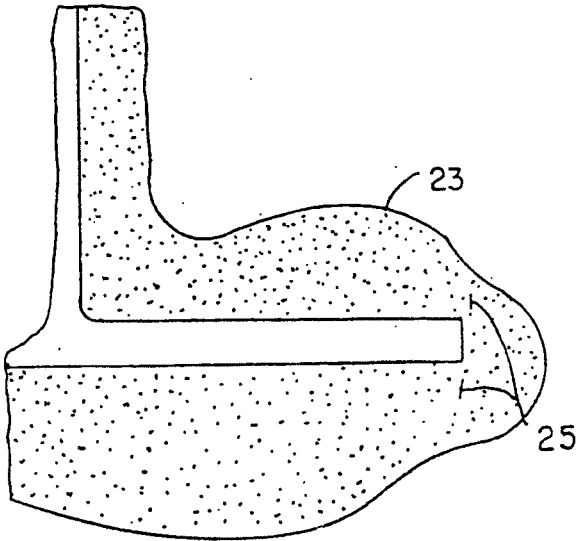


图 5

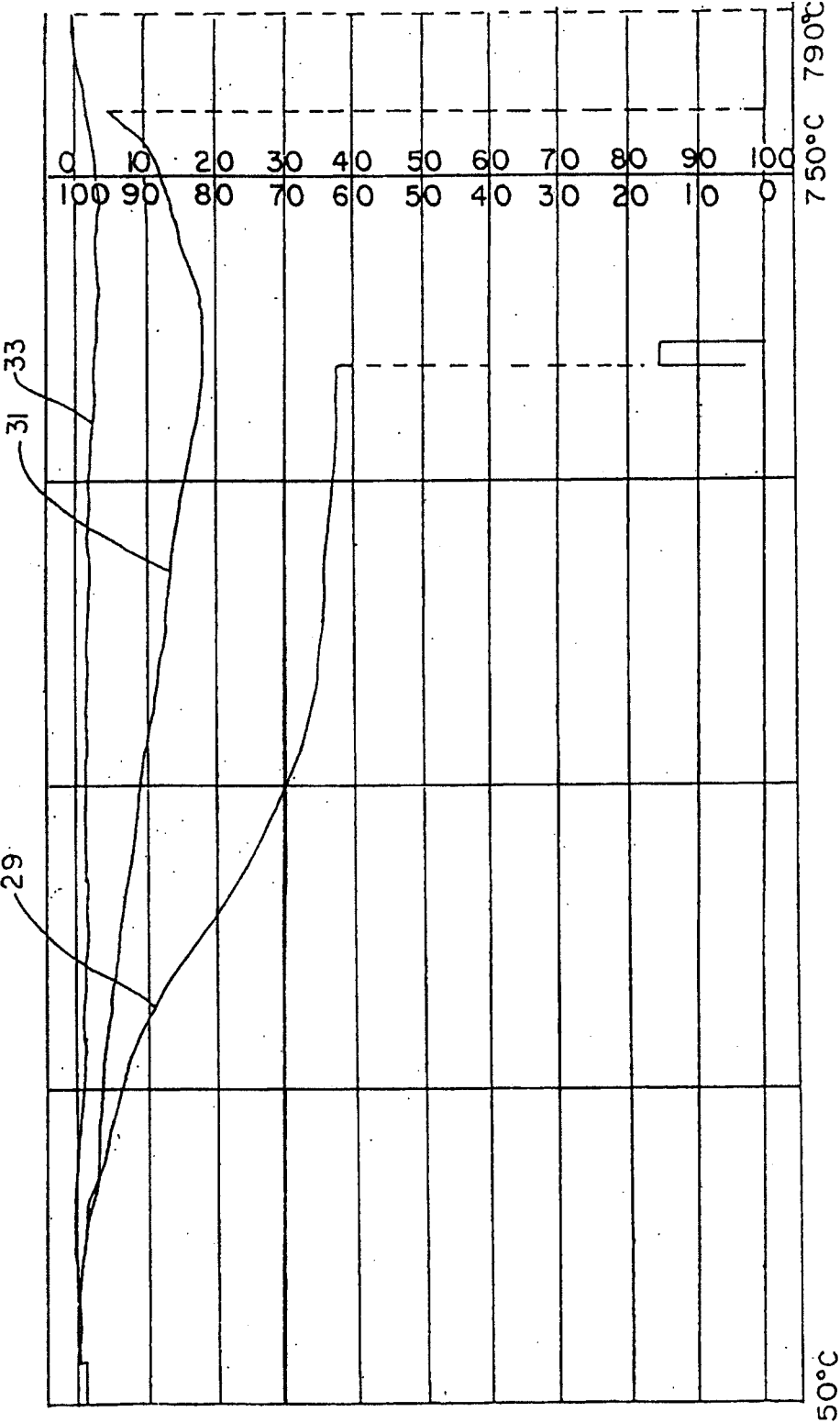


图 6