



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 L 71/06
C 08 J 5/00
C 08 J 9/00



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

619 256

⑳① Gesuchsnummer:	14567/75	⑦③ Inhaber: Jörg Michael Wilmsen, Essen 1 (DE)
⑳② Anmeldungsdatum:	11.11.1975	
⑳③ Priorität(en):	12.11.1974 DE 2453658 26.09.1975 DE 2543035	⑦② Erfinder: Hans Wilmsen, Essen (DE)
⑳④ Patent erteilt:	15.09.1980	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.09.1980	⑦④ Vertreter: Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von porösen Massen mit verbessertem Brandverhalten und Anwendung desselben zur Herstellung von porösen Massen in Form von Beschichtungen.**

⑤⑦ Zur Herstellung von neuen porösen Massen mit verbessertem Brandverhalten werden verschiedene organische und anorganische Materialien miteinander gemischt und dann ausgehärtet. Es sind dies wässrige bzw. wässrig-alkoholische Furanharzmischkondensate in Kombination mit Kresol und/oder Melamin und/oder Phenol und/oder Harnstoff allein oder im Gemisch mit weiteren Kunstharzen. Zusätzlich werden organische und/oder anorganische Zuschlagstoffe zugemischt und gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren ausgehärtet. Schliesslich können, um poröse Massen in Form von Beschichtungen zu erhalten, zur Verstärkung Stein- und Glaswolle, Glasvlies, Glasseide, Zellwolle, Kohlenstoff-Fasern, Bor- und Borcarbid-Fäden, Metallfäden und/oder Wiskers mitverarbeitet werden.

Die neuen Massen zeigen sehr hohe Beständigkeit bei hohen Temperaturen und in Flammen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von porösen Massen mit verbessertem Brandverhalten, dadurch gekennzeichnet, dass man wässrige bzw. wässrig-alkoholische Furanharz-mischkondensate in Kombination mit Kresol und/oder Melamin und/oder Phenol und/oder Harnstoff allein oder im Gemisch mit weiteren Kunstharzen und/oder mit organischen und/oder anorganischen Zuschlagstoffen mischt und härtet.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Kunstharze Epoxid-, Polyester, Acryl-, Alkyd-, Polyurethanharze, styrolisierte Harze oder deren Gemische verwendet werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man anstelle von Kunstharz oder gemeinsam hiermit Latex verwendet.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten unter Zusatz von Katalysatoren, beispielsweise Säuren, ausgeführt wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Phosphorsäure als Katalysator angewandt wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Oxidations- und Reduktionsmittel als Katalysatoren verwendet werden.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass den einzelnen Lösungen organische und/oder anorganische Zuschlagstoffe als Pulver und/oder Lösung und/oder Dispersionen und/oder Suspensionen von Polymeren und/oder Monomeren und/oder weichmachende, plastifizierende, verdickende, stabilisierende Flüssigkeiten im Rühr- und/oder Giess- und/oder Spritzverfahren, entweder für sich allein oder im Gemisch, zugeführt, zugehärtet und/oder zugemischt werden.

8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Zuschlagstoffe mineralische und/oder hydraulische abbindende Stoffe, wie z. B. Zement, Gips, Tonerden, Diatomeenerden, Porzellanerden, Glimmer, Asbest, Vermiculit, Silikate, Oxide, Carbonate, eingemischt werden.

9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Zuschlagstoffe poröse organische und/oder anorganische Zuschlagstoffe, wie Perlit, Blähton, Vermiculit, Styrolpolymere, zerkleinerter Polyurethan-Hart- und Weichschaum, Aminoplastschaum, Polyesterschaum, zerkleinerte Abfälle anderer Kunstschaumstoffe, Textilabfälle, Kautschukabfallstoffe allein oder im Gemisch verwendet werden.

10. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Zuschlagstoffe flammhemmende Stoffe verwendet werden.

11. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Zuschlagstoffe zugemischt werden, die bei Flamm- und Wärmeeinwirkung einen auftreibenden Kohleschaum ergeben.

12. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Zucker, Dextrose, Harnstoff, ein- oder mehrwertige Alkohole, Bor, Manganammoniumphosphat und Magnesiumammoniumphosphat einzeln oder in Kombination zusetzt.

13. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Holzmehl, Flachspan, Stärke, Pentaerythrit, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Novolackharze, Steinkohlenteerpech, Indenharze, Resorcin, Polyvinylacetat und/oder Cellulose als Zuschlagstoffe verwendet werden, die ein gutes Kohlerüst ergeben.

14. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Zuschlagstoffe Kupfersulfat, Hydrazin, Aluminiumphthalat, Methacrylsäureester-Teer, Bitumen, Siliconverbindungen, Sulfitablauge allein oder im Gemisch verwendet werden.

15. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuschlagstoffe mechanisch, chemisch oder mineralisch vorbehandelt werden.

16. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Zuschlagstoffe verwendet, die sich bei Flamm- oder Wärmeeinwirkung in ein glasähnliches und/oder keramisches Material verwandeln.

17. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Metallpulver als Zuschlagstoffe verwendet.

18. Poröse Massen mit verbessertem Brandverhalten, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1.

19. Poröse Massen nach Patentanspruch 18, in Pulverform zusammen mit organischen und/oder anorganischen Zuschlagstoffen und/oder organischen und anorganischen Bindemitteln.

20. Anwendung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, zur Herstellung von porösen Massen in Form von Beschichtungen dadurch gekennzeichnet, dass Gewebe aus Draht, Faservliese, synthetische Fasern und Asbest, Stein- und Glaswolle, Glasvlies, Glasseide, Zellwolle, Kohlenstoff-Fasern, Bor- und Borcarbid-Fäden, Metallfäden und/oder Wiskers, einzeln oder in Kombination beim Mischen zur Verstärkung eingebracht werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen Massen mit verbessertem Brandverhalten und dessen Anwendung zur Herstellung von porösen Massen in Form von Beschichtungen.

Der schwache Punkt aller Kunststoffe ist vor allem das Brand- und Wärmeverhalten. Furanharz-mischkondensate beeinflussen das Brandverhalten, die Wärme- und Flammbeständigkeit sowie die Rauchentwicklung von organischen und/oder anorganischen Stoffen vor allem von Kunstharzen, wie z. B. Polyester, Polyurethan, Epoxy, Alkyd, Latex und sogar auch von Bitumen, äusserst günstig.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von porösen Massen mit verbessertem Brandverhalten ist im Patentanspruch 1 und die Anwendung des Verfahrens zur Herstellung von porösen Massen in Form von Beschichtungen im Patentanspruch 20 definiert.

Im Verfahren können durch die hohen exothermen Temperaturen, die beim Vermischen von Furanharz und Säure entstehen und die steuerbar sind, andere zugemischte Kunstharze, ggf. ohne weitere Reaktionssysteme, ganz oder teilweise ausgehärtet werden.

Zusätzlich können die an sich bisher für Treibschäume bekannten Oxidations- und Reduktionsmittel verwandt werden. Als Säure haben sich Phosphorsäure und Oxalsäure als besonders vorteilhaft erwiesen. Jedoch sind auch andere organische Säuren, wie z. B. Ameisensäure und Maleinsäure, geeignet. Auch andere organische Säuren, ausser H_3PO_4 , sind an sich geeignet, sind jedoch aus Korrosionsgründen weniger vorteilhaft.

Der Vorteil bei der Verwendung von Kunstharzen auf wässriger Basis liegt darin, dass die Einmischung der verschiedensten wässrigen oder wasserverträglichen organischen oder anorganischen Stoffe, wie z. B. Kunstharze, Alkohole, Ester, Säuren, hydraulische Bindemittel und dergleichen als Pulver, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen durch Einmischen, Einrühren, Eingiessen oder Eindüsen bedeutend einfacher ist, und dass das Wasser gleichzeitig mit organischen Materialien, wie z. B. Zement und/oder Gips reagiert und damit eine zusätzliche Strukturfestigkeit erreicht wird, wobei die exotherme Wärme und der entstehende Dampfdruck eine schnelle Aushärtung bewirken.

Da die exothermen Temperaturen von 20°C bis über 200°C eingestellt werden können, ist auch hier eine grosse Variationsbreite für das Verfahren gegeben. Bei höheren Temperaturen laufen die chemischen, sowie auch die hydraulischen Reaktionen und/oder metallorganischen Vernetzungen leicht-

ter, schneller und günstiger ab. Es entsteht eine Verbindung zwischen hydraulischen Bindemitteln und Kunstharzen, wobei man zusätzlich Haftvermittler verwenden kann. Für Estrichbeschichtungen sowie Druckausgleichsplatten kann man den Sand als Füllstoff und/oder Bitumen-Polyester mitverwenden.

Die aus Kunstharzmischkondensaten hergestellten Stoffe lassen sich noch verbessern, indem man weitere Stoffe, wie z. B. Ton oder Kaolin und/oder Chinaclay und/oder Diatophat und/oder Aluminiumchromphosphat und/oder Aluminiumalftalathat zuführt. In Verbindung mit der Phosphorsäurephosphat und/oder Aluminiumchromphosphat und/oder Aluminiumalftalathat zuführt. In Verbindung mit der Phosphorsäure finden weitere chemische und metallorganische Vernetzungen statt.

Das Endprodukt kann bei Beflammung glasähnliche, keramische oder metallische Struktur annehmen. Bei dieser Variante verwendet man zusätzlich Stoffe wie Bauxit, Diaspor, Metalloxide, Natriumverbindungen, Bor, Natriumborat, Aluminiumsilikat, Aluminiumhydroxid, Feldspat, Schiefermehl, Calciumoxid, Dolomit.

Die Rauchentwicklung und die Flammhöhe der Materialien, sowie die Entstehung von brennbaren Gasen ist gering. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass nicht nur die Temperatur, sondern auch die Reaktionszeiten steuerbar sind, und dass als Säure vorzugsweise Phosphorsäure verwendet wird. Phosphorsäure bildet mit Metallen Phosphate, die nicht korrodierend wirken. Es treten auch keine Korrosionsprobleme auf. Gleichzeitig erhöht die Phosphorsäure die Flammfestigkeit der Stoffe.

Durch die Verwendung der vielseitigen organischen und anorganischen bzw. metallischen, chemischen, mineralischen Produkte im erfindungsgemässen Verfahren ergeben sich bei der entstehenden exothermen Wärme und dem entsprechenden heissen Dampfdruck neue, überraschende technische und chemische Prozesse.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren entstehen vollkommen neue Kunstharz-Produkte, die den Charakter der jeweiligen Zusatzstoffe tragen. Solche Zusatzstoffe sind z. B. Zement, Zementasbest, Gips, Holzmehl, Bitumen, Bitumen-Polyester, Metalloxide, Tonerde, Diatomeenerden, Porzellanerden, Glimmer, Asbest, Vermiculit, Silicate, Carbonate, Glasperlen, Blähmaterialien (z. B. Siliperl).

Durch die Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten entsteht eine ganze Skala von neuen Produkten, die wiederum für eine Fülle von Anwendungsbereichen verwendbar sind, da sie eine Vielzahl von gewünschten und geforderten Möglichkeiten und Eigenschaften in einem einzigen Produkt vereinigen.

Hohe Isolierung gegen Kälte, Wärme, Schall, ein gutes Brandverhalten, insbesondere hohe Flammfestigkeit, keine Entwicklung brennbarer Gase, kein Nachflammen, kein Nachglimmen, geringe Rauchentwicklung, geringe Flammhöhe, bedeutende Erhöhung der Zündtemperatur, starke Reduzierung der Wärmestrahlung und -weitergabe sind die hervorragenden Eigenschaften, die mit dem nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Produkten erhalten werden.

Weiterhin können die Stoffe wärmedämmend, wärmeleitend, elektrisch isolierend oder elektrisch leitend und/oder strahlenabsorbierend eingestellt werden.

Ein poröses Material ist widerstandsfähiger gegen Brand als ein festes Material, da das poröse Material die Wärme bedeutend schlechter weiterleitet. Ein Material, das sich bei Wärmeentwicklung in einen porösen Kohleschaum verwandelt, ist gleichfalls besser als ein nichttreibendes Material, da auch der Kohleschaum eine gute Wärmeisolierung ergibt. Die Endprodukte können aber auch so eingestellt werden, dass sie eine nichttreibende, feste Kohleschicht ergeben. Als Zuschlagstoffe zum Erhalt von Kohleschaum aus den Beschichtungsmassen bei Hitze- bzw. Flammwirkung können Zucker, Dextrose,

Harnstoff, ein- oder mehrwertige Alkohole, z. B. Glycerin, Manganammoniumphosphate, Magnesiumammoniumphosphate genannt werden.

Viele Brandprobleme lassen sich mit dem vorgenannten Verfahren lösen oder verbessern. Fast alle Kunstharze zeigen in Verbindung mit Furanharzmischkondensaten ein bedeutend besseres Brandverhalten, so dass auf die Einnischung halogener üblicher flammhemmender Chemikalien in den meisten Fällen verzichtet werden kann. Je nach Verwendungszweck der Endprodukte können jedoch als Zuschlagstoffe bekannte Flammenfeststoffe verwendet werden. Als solche können z. B. angeführt werden: flammhemmende Materialien auf Grundlage von Bor, Phosphor, Brom, Chlor, und/oder ihre Modifikationen, Abkömmlinge und Derivate. Weiterhin sind für diesen Zweck besonders geeignete Stoffe: Antimontrioxid, Natriumsilikate, Aluminiumverbindungen, wie Aluminiumphosphat, Aluminiumchromphosphat, Kaolin, Chinaclay, hochdisperse Kieselsäure, Silicone, Chlorparaffine, gegebenenfalls Chlorkautschuk, Salze der Alginantsäure, Zirkonverbindungen, Ceriterden, Thorium, Tridibrompropylphosphat, Kupferphthalocyanin, Kaliumtripolyphosphat, Dicyandiamid, Anilin, Calciumcarbonat, Metalloxide.

Die erhaltenen Materialien können z. B. in Benzin-, insbesondere Flugzeugbenzintanks, bei Brandwänden im Bergbau, für Brandschotten in Fabriken oder im Stahlhallenbau, im Schiffbau oder auch als vorbeugender Brandschutz für Kabel- und Kabeldurchbrüche und dergleichen mehr eingesetzt werden.

Weiterhin besteht nach dem Verfahren die Möglichkeit, metallische, mineralische, thermoplastische Materialien einzumischen, die bei Flamm- und Wärmeeinwirkung schmelzen oder sintern und beim Erkalten eine feste Deckschicht ergeben.

Als vorteilhaft haben sich z. B. Zirkonverbindungen erwiesen, die bei 600°C Wärme als Licht abstrahlen, hochdisperse Kieselsäure, Tridibrompropylphosphat, Chinaclay, Dolomit und/oder mit Silicaten vorbehandelte Zuschlagstoffe, wie Holzmehl, Kunststoffprodukte und/oder Kunststoffschäum und/oder Kunststoffschäumabfälle.

Durch die Verwendung von porösen organischen und/oder anorganischen Zuschlagstoffen wird die Wärmeweitergabe erheblich reduziert. Die chemischen Produkte können als brandfeste Isolierstoffe verwandt werden. Als poröse anorganische Zuschlagstoffe können z. B. Perlit, Vermiculit, Siliperl, aufgeschäumter Ton und/oder als organische Zuschlagstoffe Styropor, Hart- und/oder Weichpolyurethanschaum, Polyester-schaum, Aminoplastschaum, zerkleinerte Abfälle von allen bekannten Kunstharzschaumstoffen, verwandt werden, die gegebenenfalls mit anderen Stoffen vorbehandelt werden. Styrollderivate bzw. Styropor und PU-Weichschaum, die sonst eine starke Brennbarkeit zeigen, brennen nicht mehr.

Die Beschichtungsmasse kann hierbei so eingestellt sein, dass sie eine feste, leicht poröse Kohleschicht von 2–3 mm oder auch einen stark treibenden Kohleschaum von 10–15 cm erhält.

Da die Kohleschicht wärmeisolierend wirkt, sind die Styroporkugeln nach dem Beflammen noch ca. 20–30 Minuten vorhanden. Danach nimmt die Beschichtungsmasse die poröse Struktur der porösen Zuschlagstoffe an, so dass sie auch ohne einen auftreibenden Kohleschaum eine wärmeisolierende Wirkung hat.

Als Zuschlagstoffe können nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vor allem Abfallstoffe auf Kunststoff- und/oder Cellulosebasis, insbesondere Schaumkunststoffabfälle verwandt werden, die in Verbindung mit den Bindemitteln neue Isolierplatten ergeben, die ein besseres Wärme-flammverhalten zeigen als es die bekannten Kunststoffschäume

alleine tun, z. B. auf der Basis Styropor, Hart- und Weichpolyurethan, Aminoplast-, Polyäthylenschaum.

Die Wiederverwendung von Kunststoffabfällen und/oder Papier und/oder Textilien stellt ein erhebliches Umweltschutzproblem dar, welches durch die Erfindung gemildert werden kann.

Sie zeichnen sich durch geringe Rauchentwicklung, geringe Brennbarkeit und Chemikalienbeständigkeit aus.

Das Kohlegerüst kann bei Beflammung auftreibend oder als feste Kohlschicht eingestellt werden. Selbst gegenüber dem Phenolharz zeichnen sich die Bindemittel durch geringere Rauchentwicklung und durch ein festeres Kohlegerüst aus.

Bei Mitverwendung von Bitumen zeigt sich, dass das erstellte Material beim Beflammen sich nicht mehr verflüssigt.

Weitere Zusatzstoffe erfüllen unterschiedliche Aufgaben. So bewirken beispielsweise Kresol, Resorcin, Kupfersulfat und Paraformaldehyd zur Verhütung von Fäulnis und Schimmelbildung; Bitumen und/oder Teer das Erreichen einer höheren Dampfdichtigkeit.

Die nach dem Erfindungsgedanken hergestellten Massen kann man pulvern und das Pulver als brandverbessernden Zuschlagstoff in organische und/oder anorganische Bindemittel einmischen.

Es ist bei der Vielzahl der herstellbaren Produkte verständlich, dass die bisherigen Angaben keineswegs als absolute obere Grenze für die Möglichkeiten, die das erfindungsgemässe Verfahren bietet, zu erachten ist. Auch sind die Möglichkeiten der Anwendung hiermit keineswegs erschöpft.

Man kann alle bisherigen bekannten Massnahmen, die bei Polyurethan-, Acryl-, Alkydharz, Latex oder Epoxyharz verwendet werden, selbstverständlich bei dem vorgenannten Verfahren auch verwenden und/oder Platten, Rohre, Formstücke, nach den bekannten Herstellungsverfahren fertigen lassen.

Die Herstellung der Platten, Formstücke, kann im Rühr-, Spritz- oder Giessverfahren oder mit Bandanlagen erfolgen. Es können hierzu die bekannten Geräte für die Herstellung von Kunstharzprodukten verwendet werden. Die bisherigen Einsatzgebiete und Anwendungen der Kunstharzschaume und Beschichtungsmassen sind auch für die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Massen möglich.

Die Erfindung ist nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern kann im Rahmen des Erfindungsgedankens noch verschiedenartig abgewandelt werden.

Beim Zusammenführen der verwendeten Komponenten, wie z. B. durch Mischen, Spritzen, Rühren, wird normalerweise das Furanharzmischkondensat vorgelegt. Hierzu wird das Fremddharz, sofern dies Verwendung findet, hinzugegeben. Sodann werden die gewählten Zusatzstoffe, einzeln oder im Gemisch, hinzugefügt. Hierbei ist es vorteilhaft, die Reihenfolge des Zusatzes der Zuschlagstoffe derart zu wählen, dass die flüssigen bzw. niederviskosen Stoffe vor den festen bzw. stark verdickenden Stoffen zugefügt werden. Der Säurezusatz erfolgt vorteilhaft, nachdem alle Substanzen zusammengegeben sind.

Bei der Zumischung von Polyester sind ungesättigte, hochpolymerisierbare Polyester besonders günstig, die gegebenenfalls wenig Monostyrol enthalten können.

Nachstehend werden einige Materialien angeführt, deren Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren besonders bevorzugt ist. Ganz allgemein sei darauf hingewiesen, dass sich wasserverträgliche Harze als Zusatz zu Furanharzmischkondensat besonders eignen.

Als Furanharzmischkondensate auf Basis von Harnstoff, Melamin oder Phenol können besonders vorteilhaft handelsübliche Produkte verwendet werden, die

eine Viskosität von 160–300 cps

einen Feststoffgehalt von 25–70 %
einen Furfurylgehalt bei 10–80 % und
einen pH-Wert bei 6,5–7,5
aufweisen.

- 5 Bei einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wurden Furanharzmischkondensate verwendet, die
25– 30 % Furfurylalkohol
20– 25 % H₂O, und
12–14 % N₂-Anteil und eine Viskosität von
10 180–220 cps

aufwiesen (z. B. FH 75, Fa. Klüser, Wuppertal, Deutschland).
Ein anderes bevorzugtes Furanharzmischkondensat wies einen Anteil von

- 48– 50 % Furfurylalkohol
9– 9,3 % N₂-Anteil
14– 16 % H₂O und eine Viskosität von
180–220 cps

20 auf (z. B. FH 200, Fa. Klüser, Wuppertal, Deutschland).

Als besonders bevorzugtes Phenol-Furan-Harz wurde ein Produkt mit 60 % Furanharzanteil und 40 % Phenolharzanteil aufgefunden.

- 25 Es können jedoch auch andere handelsübliche Produkte verwendet werden.

Als Polyester kann mit Vorteil z. B. angewandt werden: Polygal-Giessemulsion E 81 (Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) oder Palatal 6 (BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland).

- 30 Als vorteilhafte wasserverträgliche Epoxidharze können angeführt werden, z. B. Handelsprodukte wie: Versadukt 429 und Europox 716 BN (Fa. Schering AG, Bergkamen, Deutschland).

- 35 Ein bevorzugtes Harnstoff-Formaldehydharz, das besonders günstige Ergebnisse liefert, ist z. B. Schaumharz 293 (BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland).

Als Acryl- bzw. Methacrylharz sind Handelsprodukte der Fa. Roehm & Haas, Darmstadt, verwendbar, z. B. Monomer 1.

- 40 Als vorteilhaftes Alkydharz kann schliesslich Resydral VWA 3811 (Chemische Werke Albert, Wiesbaden, Deutschland) genannt werden.

Als Mengenanteile der jeweiligen Komponenten werden die nachstehenden mit Vorteil angewandt, die jeweils auf 100 Gewichtsteile Furanharzmischkondensat bezogen sind (alle Teile in Gewichten):

I Furanharzmischkondensat: 100 Gewichtsteile

- 50 II Fremddharz, sofern verwendet:
Polyesterharz: 1–75, besonders bevorzugt 5–50 Gew.-Teile
Epoxydharz: 1–65, besonders bevorzugt 3–45 Gew.-Teile
Polyurethanharz: 1–55, besonders bevorzugt 3–40 Gew.-Teile
55 Acrylharz: 1–75, besonders bevorzugt 5–55 Gew.-Teile
Alkydharz: 1–70, besonders bevorzugt 3–45 Gew.-Teile
Latex: 1–70, besonders bevorzugt 3–45 Gew.-Teile

III Zuschlagstoffe:

- 60 Anorganische Zuschlagstoffe: 1–250, besonders bevorzugt (z. B. Zement, Chinaclay, etc.) 5–150 Gew.-Teile
Organische Zuschlagstoffe: 1–200, besonders bevorzugt 3–130 Gew.-Teile
(Kunstschäumstoffe, wie PU-Schaum, Phenolharzschaum, etc.)
65 Bei Verwendung poröser Stoffe, wie z. B. Vermiculit, Perlit, Siliperl, sind Mengen bis zu 90 Teilen bevorzugt.

IV Säure: 2–40 Gewichtsteile

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von porösen Massen in Form von Beschichtungen wird so durchgeführt, dass die genannten Verstärkungsmaterialien, wie beispielsweise Glaswolle, Glasvlies, Glasseide, Zellwolle, Kohlenstoff-Fasern, Metallfäden, im Misch-, Rühr- oder Spritzverfahren zusammen mit Kunstharzen verarbeitet werden.

Auch kann zur Bildung eines stabilen Kohleschaums oder einer Kohleschicht bei Brandeinwirkung den Kunstharzen Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Novolakharz, Steinkohlenteerpech und/oder Indenharz beigemischt werden.

Eine besondere Ausführungsform des neuen Verfahrens liegt darin, Kunstharze in Form wässriger Dispersionen zu verwenden und in diese Kunstharzdispersionen pulverförmiges Polyacrylnitril, pulverförmiges Polyvinylchlorid, pulverförmige Novolakharze, Indenharze und/oder Steinkohlenteerpech einzuarbeiten bzw. darin zu dispergieren. Das Dispergieren der genannten Materialien, die bei Brandeinwirkung einen stabilen Kohlenstoffschaum oder eine stabile Kohlenstoffschicht ergeben, wird beispielsweise unter Verwendung nicht-ionogener, kationischer oder anionischer Emulgatoren vorgenommen, wobei besonders bevorzugt nicht-ionogene Emulgatoren, wie Alkylphenol-äthylenoxid-Addukte verwendet werden.

Ein besonders stabiler Kohlenstoffschaum oder eine stabile Kohlenstoffschicht wird dann erhalten, wenn die Mischung Verstärkungsmaterialien, wie Stein- und Glaswolle, Glasvlies, Glasseide, Zellwolle, Kohlenstoff-Fasern, Bor- und Borcarbid-Fäden, Metallfäden und/oder Wiskers enthalten, wobei die Verwendung von Stein- und Glaswolle besonders bevorzugt ist. Zwar sind Kohlenstoff-Fasern, Bor- und Borcarbid-Fäden, Metallfäden und/oder Wiskers an sich sehr teure Materialien, doch fallen bei der Produktion dieser Verstärkungsmaterialien, die äusserst zug- und druckfest sind, und die selbst bei extrem hohen Temperaturen stabil sind und die auch bei grösseren Bränden beständig sind, Fehlpartien an, die in der Luft- und Raumfahrt nicht verwendet werden können und die, wie beispielsweise Kohlenstoff-Fasern, dann für Dichtungen und für Anwendungsgebiete gebraucht werden, bei denen nur preiswerte Verstärkungsmaterialien zur Anwendung gelangen können. Solche Kohlenstoff-Fasern, Bor- und Borcarbid-Fäden und Metallfäden sind für das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsmassen und porösen Stoffen mit verbessertem Brandverhalten sehr gut geeignet, da sie auch bei Temperaturen bis über 600°C bei der Brandeinwirkung hitzebeständig sind und den beim Brand entstehenden Kohlenstoffschaum bzw. die Kohlenstoffschicht zusammenhalten.

Als Zusätze zu den Furanharzen, eignen sich auch teilcarbonisierte bzw. vortpyrolierte Teere und Pecher, wie sie in der DT-OS 2 341 702 beschrieben werden. Die bevorzugten Furanharze, die zur Herstellung der erfindungsgemässen Beschichtungsmassen und porösen Stoffe verwendbar sind, werden beschrieben in der DT-AS 1 154 639 und der DT-AS 1 096 522, sowie in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 13. Bd. (1962), Verlag Urban und Schwarzenberg, S. 453 bis 478.

Es lassen sich auch andere Polymerisate bei der Herstellung der bei Brandeinwirkung günstig sich verhaltenden Beschichtungsmassen und porösen Stoffe verwenden, wie beispielsweise Polyurethan-, Acryl-, Epoxy- und/oder Alkydharze.

Die neuen Beschichtungsmassen und porösen Stoffe können in Form von Platten, Formstücken, Rohren, in Form von Schichten oder Anstrichen zum Schutz von Holz, Keramik, Kunststoff oder Metall auf diese Werkstoffe aufgebracht werden.

Der Anteil der genannten Verstärkungsmaterialien liegt im Bereich von 1 bis 50%, bezogen auf den Kunststoffanteil im Gemisch, das als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemässe Herstellung der Beschichtungsmassen und porösen Stoffe

verwendet wird. Vorzugsweise liegt der Anteil an Verstärkungsmaterialien, bezogen auf den Kunststoffanteil, zwischen 5 und 35 Gew.-%.

Der Anteil der Bestandteile, die bei der Brandeinwirkung eine kohlenstoffreiche Schicht bzw. einen Kohlenstoffschaum bewirken, wie beispielsweise Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Steinkohlenteerpech usw., beträgt, bezogen auf den Kunststoffanteil im Ausgangsmaterial, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%.

Beispielsweise wird ein in Wasser oder Sprit lösliches, bzw. in Wasser emulgierbares Phenol- oder Furanharz, das einen Harzanteil von 50 Gew.-% enthält, mit einem Gewichtsanteil von 5% Polyacrylnitrilpulver und 16 Gew.-% Polyvinylchloridpulver und 10 Gew.-% Glasfasern einer Länge von 4 cm homogenisiert und gegebenenfalls unter Zusatz von anorganischen Füllstoffen zur erfindungsgemässen Herstellung der Beschichtungsmassen verarbeitet. Das oben erwähnte Phenolharz, das für die erfindungsgemässe Herstellung der Beschichtungsmassen verwendet wurde, ist wasserlöslich und dessen Herstellung ist beschrieben in Ullmann's Enzyklopädie der

Technischen Chemie, 13. Bd. a.a.O., S. 465.

Die erfindungsgemässe Herstellung der Beschichtungsmassen und porösen Stoffe mit verbessertem Brandverhalten in verschiedenen Formen, wie beispielsweise Platten, Formstücken, Schichten usw., kann im Rühr-, Spritz- oder Giessverfahren und die Aushärtung der Harze unter Verwendung von Katalysatoren, insbesondere von Säuren erfolgen. Die einzelnen Katalysatoren und die Aushärtungsbedingungen sind beispielsweise in der angegebenen Literaturstelle, in «Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie» genannt.

Die Reaktionsbedingungen unter denen eine faserverstärkte Beschichtungsmasse oder ein faserverstärkter poröser Stoff mit verbessertem Brandverhalten erhalten werden und unter denen sich ein Kohlenstoffschaum oder eine Kohlenstoffschicht bei Brandeinwirkung bildet, sind im allgemeinen bei Temperatureinwirkungen von 50 bis 1000°C gegeben. Die Bildung von Kohlenstoffschaum bzw. Kohlenstoffschichten richtet sich jeweils nach der Dauer der Temperatureinwirkung und der Höhe der jeweiligen Temperatur, beispielsweise bildet sich auch bei verhältnismässig niederen Temperaturen, gegen 70°C, bei mehrstündigem oder mehrtägigem Einwirken dieser Temperaturen auf die Beschichtungsmasse eine verkohlte poröse oder glatte Kohlenstoffschicht ebenso wie bei einer Temperatureinwirkung von 200 bis 700°C während 1 min bis 1 h.

Günstig auf das Flammverhalten während eines Brandes der erfindungsgemäss hergestellten Beschichtungsmassen und porösen Stoffe ist der Zusatz von flammhemmenden Mitteln, wie Antimontrioxid, Antimonpentoxid, roter Phosphor, Melamin usw.

Ein Phenol-Furanharz, das die genannten Verstärkungsmaterialien und gegebenenfalls Harze enthält, die bei Brandeinwirkung einen dichten Kohlenstoffschaum oder eine Kohlenstoffschicht ergeben, wie beispielsweise Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril, Steinkohlenteerpech, enthalten bevorzugt 60% Furanharzanteile und 40% Phenolharzanteile.

Der Vorteil der erfindungsgemäss hergestellten Beschichtungsmassen und porösen Stoffe liegt darin, dass das Brand- und Wärmeverhalten von Furan-Harzmischkondensaten wesentlich verbessert wird, wobei sich dieses Brandverhalten durch eine geringe Rauchentwicklung auszeichnet. Durch das erfindungsgemässe Verfahren ist es möglich, Beschichtungsmassen und poröse Stoffe zu erhalten, die bei Brandeinwirkung einen Kohlenstoffschaum oder eine Kohlenstoffschicht bilden, die feuerhemmend ist und durch die das Feuer eingedämmt wird. Das Ausbilden einer Kohlenstoffschicht isoliert beispielsweise auch Stahlträger in Hochhäusern bei intensiver Brandeinwirkung.

Bei Verwendung von geschäumtem Styropor und Polyure-

thanweich- oder -hartschaum bei der Herstellung der Beschichtungsmassen und porösen Stoffe unter gleichzeitiger Verwendung der genannten Verstärkungsmaterialien und der die Kohlenstoff-Bildung fördernden Zusätze, wie beispielsweise Polyacrylnitril, ist es möglich, die übliche starke Brennbarkeit dieser organischen Schäume, insbesondere von Polystyrol

soweit herabzusetzen, dass diese nicht mehr brennen.

Die Beschichtungsmasse ist beispielsweise so aufgebaut, dass bei Brandeinwirkung eine feste, leicht poröse Kohleschicht von 0,2 bis 3 mm oder auch ein Verstärkungsmaterialien enthaltender Kohleschaum bis zu einer Dicke von 15 cm entsteht.