

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

告 本

855753

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97126951

※申請日期：97 年 07 月 16 日

※IPC 分類： 09D 4/00 (2006.01)
13/14 (2006.01)
5/18 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 用於對金屬具有改良黏著性之膨脹性塗料中之樹脂系統

(英) Resin system for intumescent coating with improved metal adhesion

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創羅恩有限責任公司

(英) EVONIK ROHM GMBH

代表人：(中) 1. 史特凡 雷特佐 2. 沙賓娜 華納

(英) 1. RETZOW, STEFAN 2. WERNER, SABRINA

地 址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 岡特 史契特

(英) SCHMITT, GUENTER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 彼得 紐普爾

(英) NEUGEBAUER, PETER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 辛比爾 史考

(英) SCHOLL, SYBILLE

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 海克 希比

(英) HEEB, HEIKE

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

5. 姓 名：(中) 彼得 朗哈德
(英) REINHARD, PETER
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 姓 名：(中) 吉爾伯特 酷
(英) KUEHL, GILBERT
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2007/07/20 ; 102007034458.0 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：用於對金屬具有改良黏著性之膨脹性塗料中之樹脂系統

本發明關於對金屬具有改良黏著性之膨脹性塗料。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**RESIN SYSTEM FOR INTUMESCENT
COATING WITH IMPROVED METAL
ADHESION**

The invention relates to an intumescent coating with improved metal adhesion.

七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於用於對金屬具有改良黏著性之膨脹性塗料中之樹脂系統。

【先前技術】

膨脹性塗料係用於保護結構體中之鋼和鋼樑免於火損傷。所提供之慣用系統含有多種膨脹性配料，該等膨脹性配料當曝露於熱時會一起反應並形成具有低導熱性之絕緣泡沫。該泡沫減少對鋼之加熱且因而延長該鋼喪失其支撐功能前之時間。得到額外之撤離時間。

習知之塗料系統係以基於丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及/或乙烯樹脂之高分子量熱塑性樹脂為底質且於施加至對應之金屬表面時需要高溶劑或水部分。該需要高溶劑或水部分係導致長乾燥時間(於某些情況下係極長之乾燥時間)，特別是當施加極厚之塗覆時尤然。基於環境保護之理由，現今正增加使用的是以水為底質之塗料，但該以水為底質之塗料需要較長之乾燥時間，特別是在具有高大氣濕度之地區尤然。

於建造階段，典型上係現場施加膨脹性塗料。然而，較佳的是於工場內施加，因為該施加可於控制條件下進行。然而，對緩慢乾燥而言，因部件須直至乾燥完全時方能移除，故造成不實際之循環時間。

以環氧基為底質之膨脹性塗料較佳地係用於近海工業

。該以環氧基為底質之膨脹性塗料的特性係有效之老化安定性和相對上為短之乾燥時間。聚胺甲酸酯系統係密集研究之主題。同樣地，該聚胺甲酸酯系統顯現相對上為短之乾燥時間和有效之耐水性。然而，由於該塗料對鋼之不良黏著性，火試驗業已顯現否定之結果[參閱文獻 Development of alternative technologies for off-site applied intumescent coatings, Longdon, P.J., European Commission [Report] EUR (2005), EUR 21216, 1-141]。

【發明內容】

目標係提供用於膨脹性塗料之經改良的樹脂。

再者，目標係提供製造該樹脂之方法。

該目標已藉由一種用於膨脹性塗料之樹脂系統而達成，該樹脂系統包含至少一種乙烯型不飽和單體成分，其特徵在於存有至少一種聚合成分，該聚合成分包含酸式(甲基)丙烯酸酯或可共聚合之多官能性羧酸。

令人驚訝地經發現該作為膨脹性塗料之黏合劑的新穎樹脂系統具有對金屬表面(特別是鋼)顯著之黏著性。

該樹脂系統亦可用於木材塗覆。

本發明之塗料可於場區內和工場內使用。

經發現包含該新穎樹脂之膨脹性塗料乾燥硬化極為迅速。乾燥時間約 1 小時。藉由添加更多之硬化劑可進一步減少該硬化時間。於是，較佳之工場內施加可於可接受之循環時間內進行。

再者，經發現該用於膨脹性塗料之乾燥迅速且黏著良好之樹脂亦係顯著地適用於厚塗覆膜(例如 1 至 5 mm)。

所使用之交聯劑係特別地為多官能性甲基丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸 1,12-十二烷二醇酯、二甲基丙烯酸甘油酯及三甲基丙烯酸三(羥甲基)丙烷酯。

用於金屬表面塗覆之樹脂系統係習知。膨脹性塗料係詳細地描述於文獻 WO 2005/000975 中。

該塗料較佳地包含熱塑性聚合物樹脂及含有乙烯型不飽和雙鍵(呈例如 α,β -乙烯型不飽和羧酸酯基(諸如例如甲基丙烯酸酯基或丙烯酸酯基)之型式)的低分子量單體或寡聚體。此處所指之(甲基)丙烯酸酯不僅係表示甲基丙烯酸酯(諸如例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等)，亦表示丙烯酸酯(諸如例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等)及該二者之混合物。

熱塑性聚合物較佳地係呈均聚物、共聚物及/或三聚物之(甲基)丙烯酸酯樹脂。特佳之聚合物成分係(甲基)丙烯酸酯聚合物。可藉由一或多種甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯單體(較佳地係(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸特丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基

丙酯及/或(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯)之聚合反應以製備該聚合物。共反應劑可為苯乙烯或乙烯基甲苯。一種特佳之熱塑性聚合物係甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯之共聚物。

乙烯型不飽和單體成分包含至少一個甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯官能性。

乙烯型不飽和單體成分係較佳地選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸特丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯及/或(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯。

另一類熱塑性聚合物樹脂包含乙烯基單體(諸如苯乙烯、乙烯基甲苯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯及/或乙烯酯)之均聚物、共聚物或三聚物。共反應劑可為二烯類，諸如例如丁二烯。

該熱塑性樹脂占該塗料混合物之樹脂成分的 10 至 60 重量%。

聚合成分可包含(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸特丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯及/或(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯。

聚合成分亦可包含一或多種二烯與選自苯乙烯、乙烯基甲苯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯及/或乙烯酯中至少一種之反應產物。

該液體單體成分中至少一種係包含甲基丙烯酸酯官能性，其中特佳的是甲基丙烯酸酯。若所欲地亦可存有丙烯酸酯官能性，其中較佳的是丙烯酸酯。

再者，該單體成分係單官能性，致使與有機過氧化物之反應產物係熱塑性且於達至膨脹性添加劑之反應溫度下熔融流動。

(甲基)丙烯酸酯之實例選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸特丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯或彼等之混合物。特佳的是甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸 2-乙基己酯。

該液體單體成分占該塗料混合物之樹脂成分的 30 至 60 重量%。

該樹脂成分占該塗料混合物之 10 至 60 重量%(特佳地 25 至 50 重量%)。

使用起始劑使該液體塗料硬化。使用 AZO 起始劑或有機過氧化物。所使用之較佳起始劑係二烷基過氧化物、酮基過氧化物、過氧酯、二醯基過氧化物、氫過氧化物及/或過氧縮酮。所使用之起始劑量占總樹脂組成物之 0.5 至 5% (特佳地 1 至 4%)。

當使用二苯甲醯基過氧化物作為起始劑時，為加速硬化較佳地係加入叔胺。較佳之叔胺係 N,N-二甲基苯胺和 N,N-二烷基-對甲苯胺。

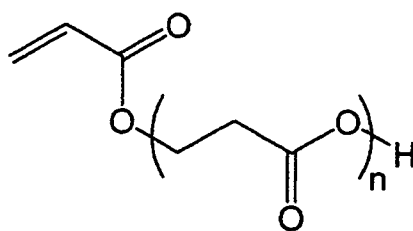
該叔胺部分占總樹脂混合物之比例係 0.1 至 4% (較佳

地 0.25 至 3%)。

較佳之偶氮起始劑係 2,2-偶氮雙(脒基丙烷)二氫氯化物、2,2-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2-偶氮雙(2-甲基丙腈)、2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及彼等之混合物。

藉由加入酸式(甲基)丙烯酸酯或可共聚合之多官能性羧酸以達成膨脹性塗料對金屬表面之黏著性的實質改善。該酸式(甲基)丙烯酸酯係較佳地選自二羧酸，特佳的係使用 β -CEA。可使用的可共聚合之多官能性羧酸包括所有習知之多官能化羧酸，其中特佳者係選自衣康酸、反式丁烯二酸或順式丁烯二酸。

β -CEA 係丙烯酸之 Michael 產物且總是為下式之混合物：



β -丙烯酸羧乙酯

其中 $n=1$ 至 20。

該酸式(甲基)丙烯酸酯或可共聚合之多官能性羧酸較佳地係該樹脂之聚合成分的一部分。

該酸式(甲基)丙烯酸酯或可共聚合之多官能性羧酸可額外地對所使用之膨脹性成分具有良好之分散效果。

藉由使包含申請專利範圍第 1 項之樹脂系統的膨脹性

塗料硬化之方法亦已達成該目標。本發明之方法的特徵係藉由自由基聚合反應使至少一種乙烯型不飽和單體成分與至少一種包含酸式(甲基)丙烯酸酯或可共聚合之多官能性羧酸及慣用之膨脹性輔助劑和添加劑之聚合成分聚合。

該膨脹性塗料包含特定之多種物料，該多種物料當曝露於熱時會彼此反應並形成絕緣泡沫。較佳地該塗料係由酸源、碳源及氣體源等 3 種成分所組成。

該樹脂成分當曝露於熱時開始熔融。於較高溫度下該酸源被活化且能與該塗料之其他成分反應。所使用之酸源係例如聚磷酸銨或聚磷酸，該聚磷酸銨或聚磷酸係與例如季戊四醇(碳源)反應以生成聚磷酸酯。該酯斷裂生成碳化合物，該碳化合物與發泡劑(諸如蜜胺)一起形成所欲之泡沫。

該膨脹性塗料理想上包含至少一種酸源，諸如例如聚磷酸銨、磷酸蜜胺、硫酸鎂或硼酸。

該膨脹性塗料混合物包含碳源，諸如例如季戊四醇、二季戊四醇及彼等之混合物。同樣適合的是澱粉和可膨脹之石墨。

該膨脹性塗料混合物包含氣體源，諸如例如蜜胺、磷酸蜜胺、硼酸蜜胺、蜜胺甲醛、氰尿酸蜜胺、三(羥乙基)異氰尿酸酯、聚磷酸銨或氯化石蠟。

此外，可存有成核劑。該成核劑可為例如二氧化鈦、氧化鋅、氧化鋁、矽、矽酸鹽、重金屬氧化物(諸如氧化鈾、氧化釷及氧化鈷)、雲母或壤土。

該膨脹性塗料混合物可含有其他之佐劑(例如硼酸鋅、玻璃珠、纖維材料等)。

該膨脹性成分部分占該塗料混合物之比例係 40 至 85% (較佳地 50 至 75%)。

為改善流變性，可使用觸變性佐劑以於一個施加步驟中可製造厚塗覆。該觸變性佐劑之添加量係占該塗料總量之 0 至 2% (較佳地 0.05 至 1%)。

亦可加入濕潤佐劑或分散佐劑。

於施加該塗料至金屬表面之前，加入有機過氧化物。該加入係起始該自由基反應，該反應期間液體塗料硬化。硬化時間典型上係 30 分鐘。藉由所加入之起始劑和加速劑的量可改變該硬化時間。

藉由噴塗技術、刷、滾、刮或浸入方法可施加該塗料。可替代地，亦可使用多重成分噴塗系統。

為除去加工殘留物及類似物，典型上係於施加塗料之前清潔金屬表面。於某些情況下亦施加引發劑。

對例如曝露之金屬表面亦可施加頂面塗料。然而，為不會抑制該膨脹性反應，該頂面塗料之厚度應僅介於 15 μm 至 250 μm 。

該傑出之黏著性致使本發明之用於膨脹性塗料之樹脂系統可施加至需要膨脹性塗料之其他表面上。例如，亦可塗覆木材表面。

【實施方式】

實施例 1

利用 Graco 完全混合多元成分噴塗系統處理本發明之樹脂系統。該不含空氣之噴塗系統使用 2 個泵，該等泵之入口端壓力為 0.35MPa 且通過噴嘴(壓力約 19.3MPa)噴塗該混合物。該噴嘴直徑係約 525 至 675 μm 。

典型上施加 300 至 2000 μm /塗覆通道。於此等實驗中，施加 6 個塗覆通道(其中每個塗覆通道之厚度約 1000 μm)至基材上。被塗覆之基材係瑞典標準 Sa 2½ 建構鋼。

對鋼之黏著性

利用 PAT 儀器(精密黏著性測試設備；水力黏著性試驗儀)測定塗料對該建構鋼之黏著性。

測定黏著性平均值為 6.9 MPa。

該值符合可供產業上使用之建構鋼塗覆的要求。

比較實施例

利用 Graco 完全混合多元成分噴塗系統處理慣用之樹脂系統。該不含空氣之噴塗系統使用 2 個泵，該等泵之入口端壓力為 0.35MPa 且通過噴嘴(壓力約 19.3MPa)噴塗該混合物。該噴嘴直徑係約 525 至 675 μm 。

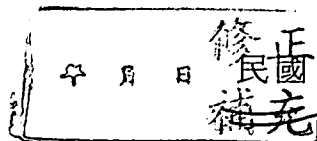
典型上施加 300 至 2000 μm /塗覆通道。於此等實驗中，施加 6 個塗覆通道(其中每個塗覆通道之厚度約 1000 μm)至基材上。被塗覆之基材係瑞典標準 Sa 2½ 建構鋼。

對鋼之黏著性

利用 PAT 儀器(精密黏著性測試設備；水力黏著性試驗儀)測定塗料對該建構鋼之黏著性。

測定黏著性平均值為 1.38 MPa。

該值不符合可供產業上使用之建構鋼塗覆的要求。



十、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種用於膨脹性塗料之樹脂系統，該樹脂系統包含至少一種乙烯型不飽和單體成分，其特徵在於存有至少一種聚合成分，該聚合成分選自：酸式(甲基)丙烯酸酯或彼之聚合物；選自衣康酸、反式丁烯二酸或順式丁烯二酸之可共聚合之多官能性羧酸或彼之聚合物；及一或多種二烯與選自苯乙烯、乙烯基甲苯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯及/或乙烯酯中至少一種之反應產物，其中該膨脹性塗料經使用偶氮或有機過氧化物起始劑之熱交聯而硬化。

2. 如申請專利範圍第 1 項之用於膨脹性塗料之樹脂系統，其中該酸式(甲基)丙烯酸酯係選自二羧酸。

3. 如申請專利範圍第 2 項之用於膨脹性塗料之樹脂系統，其中該酸式(甲基)丙烯酸酯係選自 β -CEA。

4. 如申請專利範圍第 1 項之用於膨脹性塗料之樹脂系統，其中該聚合成分係選自(甲基)丙烯酸系樹脂之均聚物、共聚物及/或三聚物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之用於膨脹性塗料之樹脂系統，其中該聚合成分包含(甲基)丙烯酸酯共聚物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之用於膨脹性塗料之樹脂系統，其中該聚合成分包含(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸特丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯及/或(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯。

7.如申請專利範圍第 1 項之用於膨脹性塗料之樹脂系統，其中該乙烯型不飽和單體成分包含甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯官能性。

8.如申請專利範圍第 1 項之用於膨脹性塗料之樹脂系統，其中該乙烯型不飽和單體成分包含(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸特丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯及/或(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯。

9.一種使包含如申請專利範圍第 1 項之樹脂系統的膨脹性塗料硬化之方法，其特徵在於藉由自由基聚合反應使至少一種乙烯型不飽和單體成分與至少一種聚合成分及慣用之膨脹性輔助劑和添加劑聚合，該聚合成分選自：酸式(甲基)丙烯酸酯或彼之聚合物；選自衣康酸、反式丁烯二酸或順式丁烯二酸之可共聚合之多官能性羧酸或彼之聚合物；及一或多種二烯與選自苯乙烯、乙烯基甲苯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯及/或乙烯酯中至少一種之反應產物。

10.如申請專利範圍第 9 項之使膨脹性塗料硬化之方法，其中所使用之起始劑係二烷基過氧化物、酮基過氧化物、過氧酯、二醯基過氧化物、氫過氧化物及/或過氧縮酮。

11.一種如申請專利範圍第 1 項所述之膨脹性塗料於

塗覆金屬表面和木材表面上之用途。