

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239388**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426677**

(22) Data zgłoszenia: **14.08.2018**

(51) Int.Cl.

C08L 67/06 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności i emisji dymu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.02.2020 BUP 05/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.11.2021 WUP 35/21

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY -
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MACIEJ ADRIAN CELIŃSKI,
Skarżysko-Kamienna, PL
KAMILA MARIA SAŁASIŃSKA, Piaseczno, PL
TADEUSZ KRZYSZTOF MACIEJEWSKI,
Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 239388 B1

Opis wynalazku

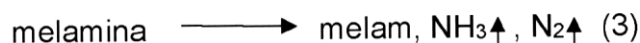
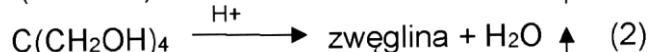
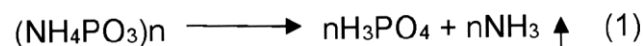
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności i emisji dymu.

W raporcie przygotowanym przez organizację Plastics Europe pt. "Plastics and fire safety in buildings and constructions", Bruksela 2016, odnaleźć można informacje, że w latach 2008 – 2012 w państwach członkowskich Unii Europejskiej (oprócz Luksemburga i Malty) całkowita liczba pożarów wyniosła średnio 3,5 na 1000 mieszkańców. Pomimo faktu, że liczba osób ginących w tego rodzaju zdarzeniach od 1979 do 2007 roku w podanym rejonie uległa obniżeniu o około 60%, odsetek osób ginących w pożarach jest wciąż wysoki. Liczba ofiar śmiertelnych w 19 krajach UE, dla których przeprowadzono tego rodzaju oszacowania w latach 2008 – 2012 wyniosła 0,8 na 100000 mieszkańców, podczas gdy w USA było to 0,97, zaś w Rosji aż 9,2. Zaobserwowano, że najczęściej zgonów w wyniku pożaru ma miejsce w budynkach, a ich bezpośrednią przyczyną są toksyczne gazy, oparzenia, defenestracja oraz przygniecenie przez elementy konstrukcji itp.

Trwałość, jak również funkcjonalność oraz względy ekonomiczne spowodowały, że tworzywa sztuczne są powszechnie stosowane w przemyśle budowlanym (9,65 mln ton w 2015 w UE) jako elementy izolacji, instalacji wodno-kanalizacyjnej, stolarki okiennej, czy architektoniczne. Mając na uwadze fakt, że polimery są zazwyczaj materiałami łatwopalnymi, a po zapaleniu emitują znaczne ilości toksycznych dymów, zwiększenie ich ognioodporności jest jednym z kluczowych zadań stawianych przemysłowi tworzyw sztucznych. W celu ograniczenia palności polimery poddaje się chemicznej modyfikacji, lub wprowadza środki uniepalniające, zadaniem których jest zmniejszenie ryzyka wystąpienia pożaru i jego rozprzestrzeniania się, a także ograniczenia liczby ofiar. Ustalono, że użycie w/w środków może 3-krotnie wydłużyć czas przeżycia ofiar i zwiększyć szanse na przeprowadzenie efektywnej akcji ratunkowej. Aktualnie dostępnych jest około 200 tego rodzaju substancji różniących się postacią fizyczną i mechanizmem działania, użycie których warunkowane jest m.in. rodzajem tworzywa, czy obszarem zastosowania co znane jest z publikacji PlasticsEurope, Plastics and fire safety in B&C, Bruksela 2016. Dużym zainteresowaniem jednostek badawczo – rozwojowych cieszą się środki, które hamują proces spalania poprzez tworzenie na powierzchni materiałów je zawierających trwałej warstwy zwęglenia o budowie komórkowej, określane mianem uniepalniaczy intumescent.

Proces tworzenia spęczniałej zwęgliny opiera się na współdziałaniu trzech składników: kwasowego promotora zwęgliny, substancji stanowiącej źródło węgla do tworzenia warstwy ochronnej oraz substancji generującej gazy, co znane jest z publikacji J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review, Progress in Polymer Science 2015, 51, pp. 28–73 oraz J. Iwko, Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Część II – pomiary palności oraz metody uniepalniania tworzyw sztucznych, Tworzywa sztuczne i chemia 2009, 6, 24. Najważniejszym zadaniem pierwszego ze składników, który powinien charakteryzować się znaczną wydajnością wydzielania kwasu o wysokiej temperaturze wrzenia, jest propagowanie procesu dehydratacji w temperaturze powyżej 200°C. Drugi ze składników powinien zawierać powyżej 40% węgla, dużą liczbę grup hydroksylowych oraz reagować z kwasowym promotorem zwęgliny poniżej temperatury, w której zachodzi piroliza.

Z publikacji D. Horrocks, Intumescent additives, materiały konferencyjne, POLYMERS AND TEXTILES IN FIRES, 25–27.09.2001 znana jest rola substancji porotwórczej, która polega na uwalnianiu niepalnych gazów (ditlenek węgla, amoniak, gazowy azot, chlorowodór, para wodna). W celu objaśnienia mechanizmu działania poniżej zamieszczono reakcje chemiczne zachodzące między składnikami jednego z najpopularniejszych uniepalniaczy intumescent w trakcie tworzenia zwęgliny:



W wyniku rozkładu polifosforanu amonu powstają pochodne kwasu fosforowego (reakcja 1), obecność których determinuje tworzenie się fazy płynnej. W fazie tej zachodzi fosforylacja grup hydroksylowych pentaerytroli i proces sieciowania, a płynna postać tworzącej się zwęgliny ulega spęcznieniu przez wydzielane niepalne gazy (reakcja 2). Ponadto w wyniku rozkładu melaminy uwalniany jest amoniak oraz produkty które podlegają sublimacji (reakcja 3), dzięki czemu tworzenie spęczniałej warstwy

jest spotęgowane i zachodzi w sposób ciągły. Intensywność puchnięcia warstwy zależy od lotności wydzielanych gazów, lepkości produktów rozkładu tworzących fazę płynną i możliwości ich przekształcenia w stałą formę o strukturze komórkowej. Natomiast skuteczność działania warstwy zwęglenia warunkowana jest jej grubością, jak również trwałością ze względu na liczne naprężenia mechaniczne, którym podlega oraz narażenie na proces termooksydacji.

Istnieje wiele teorii łączących strukturę polimeru z wydajnością tworzonej zwęgliny i jej wpływem na palność tworzywa. Obecność tlenowych kwasów nieorganicznych przyspiesza proces rozkładu polimeru, jednocześnie uczestnicząc w formowaniu się warstwy ochronnej. Rozkład polimeru, który dość często jest głównym źródłem węgla, prowadzi do wzrostu warstwy zwęglenia w trakcie procesu spalania, co znane jest z publikacji van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*. 2012; 88: 1119–53. Spęczniecie zwęgliny natomiast jest procesem związanym ze spienianiem produktów pirolizy niepalnymi gazami powstającymi w trakcie rozkładu poroforu. Gazy te oprócz funkcji spęczniającej powodują rozrzedzenie ilości tlenu w obrębie materiału zmniejszając tym samym szybkość spalania. Z kolei liczne efekty towarzyszące rozkładowi kwasu, tj. miejscowe ochładzanie poprzez odciepienie cząsteczek wody, zwiększają efekt uniepalniający całego systemu.

Związki na bazie kwasu fosforowego wykazują działanie uniepalniające zarówno w fazie skondensowanej jako promotory zwęgliny, jak i w fazie gazowej powodując inhibicję wolnorodnikową. Ponadto w trakcie ogrzewania kwas ortofosforowy odłącza cząsteczki wody, dzięki czemu ochładza powierzchnię materiału i rozrzedza atmosferę utleniającą. Powstały kwas metafosforowy może reagować z pozostałymi składnikami systemu uniepalniającego oraz polimerem tworząc karbony i azotki, które wchodzi w skład zwęgliny. Podobne zachowanie zaobserwowano w przypadku zastosowania soli kwasu borowego, ponadto związki te znane są również ze swoich właściwości tłumiących procesy dymienia i żarzenia. Z publikacji Synergism of polysiloxane and zinc borate flame retardant polycarbonate, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 98, Issue 12, December 2013, Pages 2795–2800 znane jest, że pożądane efekty wykazuje także kwas krzemowy, który w wyższych temperaturach tworzy warstwę szklaną na powierzchni materiału oraz może wchodzić w reakcje z borem przyczyniając się do powstania struktur sieciowych.

Obecnie szeroko badane pod kątem ograniczenia palności tworzyw sztucznych są związki chemiczne zawierające pierścienie aromatyczne oraz wysoką zawartość azotu. Wiele publikacji poświęcono melaminie i jej pochodnym jako związkom spęczniającym o właściwościach uniepalniających, w tym Fudang S, Zhiming D, Xiaomin C, Linshuang Z, Ye Y, Linming L, Experimental study on fires extinguishing properties of melamine phosphate powders, *Procedia Engineering* 2014; 84: 535–542 oraz Yang H, Song L, Tai O, Wang X, Yu B, Yuan Y, Hu Y, Yuen RKK, Comparative study on the flame retarded efficiency of melamine phosphate, melamine phosphite and melamine hypophosphite on poly(butylene succinate) composites, *Pol Deg Stab* 2014; 105: 248–256. Dane literaturowe, w tym publikacje Hudson RF. The nature of the chemical bonding in organo-phosphorus compounds, *Pure and Applied Chemistry* 1964; 9(2): 371e86 oraz Shuyu Liang, Matthias Neisius, Henri Misprouve, Reinold Naescher, Sabyasachi Gaan, Flame retardancy and thermal decomposition of flexible polyurethane foams: Structural influence of organophosphorus compounds, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 2428e2440 wskazują, że połączenie fosforu i związków azotu wykazuje silny synergiczny efekt uniepalniający w przypadku materiałów celulozowych oraz termoplastów. W publikacji Gaan, S.; Rupper, P.; Salimova, V.; Heuberger, M.; Rabe, S.; Vogel, F. Thermal decomposition and burning behavior of cellulose treated with ethyl ester phosphoramidates: Effect of alkyl substituent on nitrogen atom. *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 1125–1134 ustalono, że wiązanie P-N jest bardziej efektywne w procesie fosforylacji niż wiązanie P-O, a także uczestniczy w tworzeniu wiązań rozgałęzionych, co sprzyja tworzeniu trwałej zwęgliny. Synergizm fosforowo-azotowy nie jest zjawiskiem powszechnie występującym i zależy od charakteru związków fosforowych oraz azotowych, jak również budowy chemicznej polimeru, co ujawniono w publikacjach H. Horacek, R. Grabner, *Polym. Degrad. Stab.* 54 (1996) 205, New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites oraz F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J-M. Lopez-Cuesta Ph. Dubois, *Materials Science and Engineering: R: Reports* Volume 63, Issue 3, 29 January 2009, Pages 100–125z. Z powodzeniem jako środki zmniejszające palność polimerów stosowane są również sole związków melaminy, łączące zarówno cechy kwasu jak i poroforu. Jednakże, pomimo że wykazują dobre właściwości uniepalniające, muszą być stosowane w znacznych ilościach (przekraczających 30% mas.), co nie pozostaje bez wpływu na

pozostałe właściwości użytkowe produktu. Ponadto efekt uniepalniający związków melaminy nie jest uniwersalny i jest obserwowany jedynie w przypadku niektórych tworzyw sztucznych.

W międzynarodowej publikacji WO 1999011702 A1 autorzy opisali wpływ soli 1,3,5-triazyny, m.in. fosforanu melaminy, w ilości od 5 do 50% mas. na palność żywic poliestrowych. Sole te charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną (temperatura rozkładu powyżej 300°C), a ich dodatek do polimeru umożliwiał uzyskanie przez niego klasy V0 w badaniu palności UL-94.

W zgłoszeniu EP 0791634 A2 przedstawiono żywicę poliestrową zawierającą jako środek uniepalniający cyjanuran melaminy w ilości 0–45% w stosunku do masy użytej żywicy. Badania wykazały, że podana ilość uniepalniacza po wprowadzeniu do polimeru pozwala na uzyskanie przez niego klasy palności V0 w badaniu UL-94 oraz indeksu tlenowego na poziomie 34,6% V/V.

Patent EP1756210A1 roku opisuje żywicę poliestrową zawierającą jako uniepalniacz fosforan (III) glinu w ilości 0–30% mas., stabilizatory i pigmenty w ilości 5–10% mas. oraz wypełniacze nieorganiczne w ilości 0–50% mas. Badania wykazały, że opisana kompozycja pozwala na uzyskanie przez tworzywo klasy palności V0 w badaniu UL-94.

W japońskim patencie JP2836690B2 autorzy opisują zastosowanie fosforanu amonu i fosforanu aluminium jako komponentów układu uniepalniającego do zastosowania w żywicy poliestrowej. Łączna ilość użytych substancji uniepalniających nie przekraczała 50% mas. w stosunku do masy żywicy, co pozwoliło na uzyskanie przez tworzywo klasy palności V0 w badaniu UL-94.

Amerykańskie zgłoszenie US6156825A opisuje zastosowanie mieszaniny wodorotlenku aluminium (10–100% mas.), czerwonego fosforu (1–25% mas.) oraz wysokoazotowego związku organicznego z grupy soli melaminy, pochodnych guanidyny oraz produktów kondensacji etylomocznika z formaldehydem (1–20% mas.) w nienasyconej żywicy poliestrowej. W teście UL-94 tworzywo modyfikowane opracowanym układem uniepalniającym osiągnęło klasę palności V0.

W zgłoszeniu EP0882091A1 autorzy przedstawiają żywicę poliestrową zawierającą dodatek melaminy (20–60% mas.) oraz związku fosforowego (0,5–20% mas.) jako układu środków o działaniu uniepalniającym. Zastosowany związek fosforowy, należący do związków z grupy homologów fosforanu trietylu i dimetylo metylofosfinianu, oznaczał się niską lepkością. W standaryzowanym badaniu UL-94 proponowane układy po wprowadzeniu do żywicy pozwoliły na uzyskanie przez badany polimer klasy palności V0.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności i emisji dymu zawierających nową substancję uniepalniającą będącą fosforanową solą pochodnej imidazolu mianowicie difosforan histydyny. Zastosowany środek uniepalniający wprowadzany do nieutwardzonej nienasyconej żywicy poliestrowej według wynalazku stanowi fosforanową sól pochodnej imidazolu w postaci difosforanu histydyny w ilości 10÷40% wagowych względem masy utwardzonej żywicy. Całkowita ilość fosforanowej soli pochodnej imidazolu mianowicie difosforanu histydyny wynosi 10÷40% wagowych względem masy utwardzonej żywicy, korzystnie 30% wagowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się fosforanową sól pochodnej imidazolu mianowicie difosforan histydyny w ilości 10÷40% wagowych, korzystnie 30% wagowych względem masy utwardzonej żywicy, a następnie poddaje procesowi mieszania. W kolejnym etapie do mieszaniny wprowadza się 1÷2% wagowych inicjatora polimeryzacji względem masy nieutwardzonej żywicy, korzystnie nadtlenu metyloetyloketonu i ponownie poddaje procesowi mieszania. Następnie żywicę odpowietrza się oraz utwardza kolejno w temperaturze otoczenia i podwyższonej temperaturze.

Jednoczesne ograniczenie palności i emisji dymu z nienasyconej żywicy poliestrowej było efektem wprowadzenia do niej fosforanowej soli pochodnej imidazolu w postaci difosforanu histydyny, co sprzyjało powstaniu trwałej warstwy zwęglenia na powierzchni utwardzonego materiału poddanego oddziaływaniu strumienia ciepła o zadanej mocy. Zwęglina ta charakteryzowała się budową komórkową, która skutecznie hamowała proces spalania. Tworzenie się spęcznianej warstwy ochronnej pokrywającej całą powierzchnię materiału ograniczało wnikanie ciepła do jego głębszych warstw i zapobiegało powstawaniu małocząsteczkowych produktów rozkładu polimeru, stanowiących paliwo podtrzymujące proces spalania. Ponadto spęczniala zwęglina ograniczała uwalnianie produktów niecałkowitego spalania, stanowiących składniki dymu. Dodatkowo ograniczenie szybkości spalania było efektem wydzielenia się niepalnych substancji gazowych zmniejszających stężenie gazów palnych i czynnika utleniającego w obszarze spalania.

Wyniki prowadzonych badań wykazały, że wytworzona w podany sposób nienasycona żywica poliestrowa, zawierająca fosforanową sól pochodnej imidazolu mianowicie difosforan histydyny jako

substancję uniepalniającą, charakteryzowała się nie tylko istotnie obniżoną palnością, ale również emisją dymów w porównaniu do niemodyfikowanej nienasyconej żywicy poliestrowej. Podobne zależności odnotowano w przypadku żywic modyfikowanych uniepalniaczami komercyjnymi, dla których znaczące obniżenie badanych parametrów obserwowano zazwyczaj albo w przypadku palności, albo dymotwórczości. Zastosowanie fosforanowej soli pochodnej imidazolu mianowicie difosforanu histydyny, stanowiącej przedmiot wynalazku, pozwoliło na jednoczesne i znaczne ograniczenie palności oraz emisji dymu nienasyconej żywicy poliestrowej. Poszczególne wyniki badań palności i emisji dymu uzyskane dla pochodnej imidazolu mianowicie difosforanu histydyny są w większości przypadków lepsze, zaś w pozostałych na podobnym poziomie, do rezultatów uzyskanych dla dostępnych na rynku popularnych środków uniepalniających, przy czym osiągnięto oba efekty równocześnie. Przedmiot wynalazku został objaśniony szczegółowo za pomocą przykładów.

Przykład 1:

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano fosforanową sól pochodnej imidazolu mianowicie difosforan histydyny w ilości 30% mas. względem ilości utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego szybkoobrotowe mieszadło mechaniczne z płaszczem wodnym. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 2, 1 i 0,5 minuty ($\pm 0,5$ min.). W kolejnym etapie wprowadzono do mieszaniny 1% mas. względem masy nieutwardzonej żywicy nadtlenu metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji i ponownie poddano procesowi mieszania mechanicznego przez 1 minutę (± 15 s) stosując prędkość wynoszącą 7 000 obr./min. Otrzymaną mieszaninę odpowietrzono następnie w suszarce laboratoryjnej z pompą próżniową przez 6 minut (± 1 min.) i wylano do form. Odlane próbki pozostawiano do utwardzenia w temperaturze pokojowej oraz stosowano dotwardzanie, polegające na poddaniu materiałów działaniu podwyższonej temperatury równiej 75°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) przez okres co najmniej 2 godzin.

Przygotowane materiały poddano następnie badaniom palności i emisji dymu (2 metody: dynamiczna i akumulacyjna) wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660) umożliwiający wyznaczenie parametrów istotnych z punktu ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate), całkowitego wydzielonego ciepła (Total Heat Release), maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), a także całkowitej ilości wydzielonego dymu (Total Smoke Release) oraz komorę do badań dymotwórczości metodą testu jednokomorowego firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5959) pozwalającej na określenie wartości maksymalnej gęstości optycznej dymu ($D_{s,max}$).

Tabela 1.

Wyniki badania palności i emisji dymu dla materiałów zawierających 10, 20 i 30% mas. uniepalniacza

Zawartość uniepalniacza, % mas.	pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	EHC MJ/kg	TSR, m ² / m ²	D _{s,max}
10	412,99 (14,8)	120,17 (5,6)	310,43 (8,5)	20,0 (0,9)	5625,03 (55,3)	933,81 (11,1)
20	313,75 (31,9)	102,17 (4,1)	233,43 (9,0)	19,9 (0,8)	4803,68 (138,17)	818,41 (153,1)
30	199,96 (4,6)	94,87 (2,9)	151,87 (7,2)	19,2 (0,6)	3534,97 (291,4)	733,45 (7,6)

Przykład 2 – porównawczy:

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą nienasyconą żywicę poliestrową i podobną technikę wytwarzania materiałów. Niniejszy przykład stanowi niemodyfikowana żywica, a przedstawienie wyników badań palności i emisji dymu miało za zadania pokazanie wpływu opracowanego środka uniepalniającego na palność i dymotwórczość polimeru.

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej wprowadzono 1% mas. względem masy nieutwardzonej żywicy nadtlenu metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji i poddano procesowi mieszania mechanicznego przez 1 minutę (± 15 s) stosując prędkość wynoszącą 7 000 obr./min. Następnie żywicę odpowietrzono w suszarce laboratoryjnej z pompą próżniową przez 6 minut (± 1 min.) i wylano do form. Odlane próbki pozostawiano do utwardzenia w temperaturze pokojowej oraz stosowano dotwardzanie, polegające na poddaniu materiałów działaniu podwyższonej temperatury równiej 75°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) przez okres co najmniej 2 godzin.

Przygotowane materiały poddano następnie badaniom palności i emisji dymu (2 metody: dynamiczna i akumulacyjna) wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660) umożliwiający wyznaczenie parametrów istotnych z punktu ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate), całkowitego wydzielonego ciepła (Total Heat Release), maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), a także całkowitej ilości wydzielonego dymu (Total Smoke Release) oraz komorę do badań dymotwórczości metodą testu jednokomorowego firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5959) pozwalającej na określenie wartości maksymalnej gęstości optycznej dymu.

Tabela 2.

Wyniki badania palności i emisji dymu dla niemodyfikowanej nienasyconej żywicy poliestrowej

Zawartość uniepalniacza, % mas.	pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	EHC, MJ/kg	TSR, m ² / m ²	Ds _{max}
0	792,00 (27,3)	159,17 (33,6)	459,10 (51,3)	21,3 (1,0)	6894,63 (1581,6)	1067,93 (35,4)

Przykład 3 – porównawczy:

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą nienasyconą żywicę poliestrową i metodę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział środków uniepalniających, który wyniósł 30% względem masy utwardzonej żywicy. Zmianie podlegał natomiast rodzaj użytego środka uniepalniającego, który w podanym przykładzie stanowi skuteczny komercyjny uniepalniacz.

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano cyjanuran melaminy (CAS: 37640-57-6) w ilości 30% mas. względem ilości utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego szybkoobrotowe mieszadło mechaniczne z płaszczem wodnym. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 2, 1 i 0,5 minuty ($\pm 0,5$ min.). W kolejnym etapie wprowadzono do mieszaniny 1% mas. względem masy nieutwardzonej żywicy nadtlenu metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji i ponownie poddano procesowi mieszania mechanicznego przez 1 minutę (± 15 s) stosując prędkość wynoszącą 7 000 obr./min. Otrzymaną mieszaninę odpowietrzono następnie w suszarce laboratoryjnej z pompą próżniową przez 6 minut (± 1 min.) i wylano do form. Odlane próbki pozostawiano do utwardzenia w temperaturze pokojowej oraz stosowano dotwardzanie, polegające na poddaniu materiałów działaniu podwyższonej temperatury równiej 75°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) przez okres co najmniej 2 godzin.

Przygotowane materiały poddano następnie badaniom palności i emisji dymu (2 metody: dynamiczna i akumulacyjna) wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660) umożliwiający wyznaczenie parametrów istotnych z punktu ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate), całkowitego wydzielonego ciepła (Total Heat Release), maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), a także całkowitej ilości wydzielonego dymu (Total Smoke Release) oraz komorę do badań dymotwórczości metodą testu jednokomorowego firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5959) pozwalającej na określenie wartości maksymalnej gęstości optycznej dymu.

Tabela 3.

Wyniki badania palności i emisji dymu dla materiałów zawierających 10, 20 i 30% mas. uniepalniacza

Zawartość uniepalniacza, % mas.	pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	EHC MJ/kg	TSR, m ² / m ²	DS _{max}
10	689,68 (14,9)	147,90 (1,0)	437,40 (15,7)	22,4 (0,1)	5207,00 (193,28)	878,92 (56,8)
20	659,51 (34,5)	143,57 (2,2)	398,43 (7,2)	21,7 (0,4)	4063,27 (84,47)	772,81 (45,7)
30	592,24 (67,7)	134,60 (4,9)	348,13 (30,1)	21,1 (0,1)	3370,23 (154,25)	699,17 (79,34)

Przykład 4 – porównawczy:

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą nienasyconą żywicę poliestrową i metodę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział środków uniepalniających, który wyniósł 30% względem masy utwardzonej żywicy. Zmianie podlegał natomiast rodzaj użytego środka uniepalniającego, który w podanym przykładzie stanowi kolejny skuteczny komercyjny uniepalniacz.

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano polifosforanu amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 30% mas. względem ilości utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego szybkoobrotowe mieszadło mechaniczne z płaszczem wodnym. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 2, 1 i 0,5 minuty ($\pm 0,5$ min.). W kolejnym etapie wprowadzono do mieszanki 1% mas. względem masy nieutwardzonej żywicy nadtlenu metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji i ponownie poddano procesowi mieszania mechanicznego przez 1 minutę (± 15 s) stosując prędkość wynoszącą 7 000 obr./min. Otrzymaną mieszaninę odpowietrzono następnie w suszarce laboratoryjnej z pompą próżniową przez 6 minut (± 1 min.) i wylano do form. Odlane próbki pozostawiano do utwardzenia w temperaturze pokojowej oraz stosowano dotwardzanie, polegające na poddaniu materiałów działaniu podwyższonej temperatury równiej 75°C (± 5 °C) przez okres co najmniej 2 godzin.

Przygotowane materiały poddano następnie badaniom palności i emisji dymu (2 metody: dynamiczna i akumulacyjna) wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660) umożliwiający wyznaczenie parametrów istotnych z punktu ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate), całkowitego wydzielonego ciepła (Total Heat Release), maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), a także całkowitej ilości wydzielonego dymu (Total Smoke Release) oraz komorę do badań dymotwórczości metodą testu jednokomorowego firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5959) pozwalającej na określenie wartości maksymalnej gęstości optycznej dymu.

Tabela 4.

Wyniki badania palności i emisji dymu dla materiałów zawierających 10, 20 i 30% mas. uniepalniacza

Zawartość uniepalniacza, % mas.	pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	EHC MJ/kg	TSR, m ² / m ²	DS _{max}
10	543,95 (36,3)	116,4 (3,8)	352,87 (21,7)	19,2 (0,7)	5881,77 (64,2)	972,58 (41,0)
20	331,95 (19,7)	101,80 (3,1)	218,40 (14,4)	19,1 (0,7)	4833,33 (288,50)	922,5 (66,3)
30	283,19 (19,7)	95,47 (4,6)	195,70 (6,6)	21,4 (0,6)	3444,67 (209,73)	790,37 (30,93)

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności i emisji dymu, polegający na tym, że do nieutwardzonej nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się uniepalniacz, a następnie poddaje procesowi mieszania, po czym do mieszaniny wprowadza się 1÷2% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy inicjatora polimeryzacji i ponownie poddaje procesowi mieszania, a następnie żywicę odpowietrza się i utwardza kolejno w temperaturze otoczenia i podwyższonej temperaturze przez zadany okres czasu, **znamienny tym**, że uniepalniaczem jest fosforanowa sól pochodnej imidazolu mianowicie difosforan histydyny w ilości 10÷40% wagowych względem masy utwardzonej żywicy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość difosforanu histydyny wynosi 30% wagowych.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator polimeryzacji stosuje się nadtlenuk metyloetyloketonu.